GEORGETA TĂNĂSESCU ADALGIZA CIOBANU
ADRIANA DAVID

CHIMIE

MANUAL PENTRU CLASA a XI-a

Ministerul Educaţiei şi Cercetării
APROBAT

C1

11

NICULESCU

GEORGETA TĂNĂSESCU ADALGIZA CIOBANU
ADRIANA DAVID

CHIMIE

Manual pentru clasa a XI-a
C1

*pentru **filiera teoretică:** profil: matematică-informatică şi ştiinţe ale naturii; **filiera tehnologică**, profil: chimie industrială şi protecţia mediului, agricol, agromontan, veterinar*

NICULESCU

Manualul a fost aprobat de Ministerul Educaţiei şi Cercetării cu Ordinul ministrului
nr. 4144 din 18.07.2001

Referenţi: prof. univ. dr. **Anca Nicolae**
prof. gr. I **Valeria Andrei**

© Editura NICULESCU ABC, Bucureşti, 2001
Adresa: 781821 – Bucureşti, Sector 1
Str. Octav Cocărăscu 79, Tel/Fax: 222.03.72
Tel.: 224.24.80, 223.25.05
E-mail: edit@niculescu.ro
Internet: www. niculescu.ro
Procesare computerizată: *Dragoş Constantinescu*
Tipărit la EURO PONTIC Cluj

ISBN 973-568-529-9

Cuvânt către elev,

Pe parcursul acestui an şcolar, vei avea prilejul să studiezi chimie organică, care alături de biochimie, este absolut necesară atât studierii sistemelor vii, cât şi vieţii cotidiene.

Sistemele vii fiind alcătuite în principal din apă şi compuşi organici, aproape orice arie de studiu ce se concentrează asupra plantelor, animalelor sau microorganismelor utilizează principiile chimiei organice.

Totodată, numeroase obiecte şi substanţe folosite zilnic în viaţa noastră sunt (sau se obţin din) substanţe organice.

Cunoştinţele din acest manual, te vor ajuta să descoperi limbajul chimic al celor mai multe utilităţi cotidiene.

Manualul a fost scris pe baza curriculum-ului şcolar pentru chimie, clasa a XI-a, conform programei C_1, care vizează următoarele tipuri de licee:

▲ *filiera teoretică,* **profil Matematică-informatică, Ştiinţe ale Naturii;**

▲ *filiera tehnologică,* **profil Chimie industrială şi protecţia mediului, Agricol, Agromontan, Veterinar.**

Programa C_1 este valabilă pentru **2** sau **3** ore/săptămână. Manualul acoperă curriculum-ul nucleu pentru specializările cu **2** ore/săptămână, prin temele ce nu au prevăzută menţiunea **EXTINDERE**. Pentru curriculum-ul nucleu aprofundat alocat specializărilor cu **3** ore/săptămână, se vor studia în plus temele prevăzute cu menţiunea **EXTINDERE.**

De asemenea, pentru profilurile cu **3** ore/săptămână sunt scrise în scopul aprofundării noţiunilor prezentate anumite conţinuturi având caractere mici, acestea fiind opţionale.

Modul în care a fost elaborat manualul, maniera de prezentare a informaţiilor ştiinţifice, explicaţiile date în text sau pe marginea paginii, activităţile individuale, aplicaţiile au rolul de a te determina să înveţi sistematic, logic, să-ţi dezvolte gândirea, oferindu-ţi posibilitatea să te exprimi conştient şi creativ.

În scopul înţelegerii noţiunilor din cadrul celor trei capitole, sunt prezentate grafice, tabele, scheme, diagrame, ilustraţii. Totodată, pentru a te stimula în aprofundarea cunoştinţelor vei găsi lecturi şi curiozităţi legate de compuşii studiaţi. Valorile înscrise în tabele, datele inserate în grafice, diagramele sunt prezentate numai pentru a-ţi înlesni înţelegerea noţiunilor şi nicidecum pentru memorarea, reproducerea acestora.

O importanţă deosebită este acordată activităţilor experimentale, aplicaţiilor practice, exerciţiilor şi problemelor, evaluării cunoştinţelor astfel încât să-ţi formezi competenţele specifice învăţării chimiei organice.

Cunoştinţele acumulate cu ajutorul acestui manual, te vor ajuta să înţelegi şi să dobândeşti noţiuni noi atât în clasa a XI-a cât şi în clasa a XII-a, când vei continua studiul chimiei organice.

Autoarele

CUPRINS

1. Compoziția și structura compușilor organici 5

1.1. Compoziția compușilor organici 7

1.2. Structura compușilor organici 17

1.3. Clasificarea compușilor organici 26

2. Hidrocarburi 30

2.1. Alcani 32

2.2. Alchene 52

2.3. Alcadiene 76

2.4. Alchine 88

2.5. Arene 101

Petrolul 120

3. Compuși organici cu funcțiune simplă 125

3.1. Compuși halogenați 125

3.2. Compuși hidroxilici 141

Alcooli 141

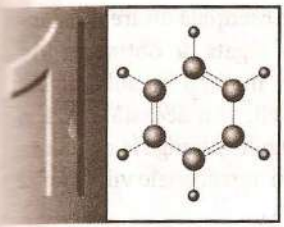
Fenoli 160

3.3. Compuși organici cu azot 173

Nitroderivați 173

Amine 176

Răspunsuri aplicații 192



COMPOZIȚIA ȘI STRUCTURA COMPUȘILOR ORGANICI

Conținuturi
- ✓ Obiectul de studiu al chimiei organice.
- ✓ Elemente organogene.
- ✓ Analiza elementară calitativă și cantitativă.
- ✓ Formule procentuale, brute și moleculare.
- ✓ Legături covalente nepolare și polare în compușii organici; legături simple și multiple.
- ✓ Stereochimia moleculelor organice.
- ✓ Interacțiile intermoleculare în substanțele organice.
- ✓ Catene de carbon și natura atomilor de carbon.
- ✓ Izomeri – tipuri de izomerie.
- ✓ Clasificarea compușilor organici.
- ✓ Funcțiune organică.
- ✓ Serie omoloagă.

Scurtă incursiune în istoria chimiei organice. Definiția și obiectul de studiu al chimiei organice

Substanțele organice și transformările lor au fost utilizate din timpuri foarte vechi, dar chimia organică a devenit ramură distinctă a chimiei numai la începutul secolului al XIX-lea.

Cu mii de ani în urmă, oamenii foloseau pentru vindecare leacuri pe bază din plante. Un papirus din secolul al XVI-lea î.Chr. cuprinde descrieri despre boli și remedii, printre care, ca purgativ, era recomandat uleiul de ricin, folosit și în prezent. Încă din antichitate, vechii indieni foloseau otrăvuri, arome, parfumuri (scorțișoară, piper, ricin etc.). Egiptenii utilizau (5000 î.Chr.) cunoștințe de chimie la îmbălsămare și mai târziu (~ 1800 î.Chr.) aveau ateliere de tăbăcire a pielii și fabrici de bere. Tot egiptenii foloseau unii compuși organici drept coloranți (indigo, alizarină), iar fenicienii utilizau în același scop „purpura regală".

Cunoștințele de chimie ajung în Europa medievală prin intermediul bizantinilor și apoi al arabilor care adaugă prefixul **al** la numele științei, rezultând **alchimia.** Alchimiștii considerau că prin combinarea calităților celor patru elemente fundamentale ale lui Aristotel: pământul, apa, aerul și focul pot obține orice substanță. Paracelsus (1494 – 1555) dezvoltă știința utilizării chimiei în medicină, numită **iatrochimia.**

Către sfârșitul secolului al XVIII-lea (1780) chimiștii încep să diferențieze **compușii organici** (care proveneau din materiale vegetale și animale) de **compușii anorganici** (din produse minerale). Antoine Lavoisier este primul chimist care menționează, în 1784, că substanțele organice conțin în principal carbon, hidrogen și oxigen, alături de cantități mai mici de azot, halogeni, sulf și fosfor.

Denumirea de chimie organică a fost utilizată prima dată de chimistul suedez Jöns Jacob Berzelius în tratatul său de chimie organică din anul 1808. Berzelius preciza în legătură cu chimia că aceasta este o știință atât de deosebită încât, atunci când un chimist trece de la studiul substanțelor anorganice la cel al substanțelor organice, pășește pe un teren cu totul nou. Așadar, chimia organică se conturează ca ramură a chimiei în urmă cu aproximativ 200 de ani.

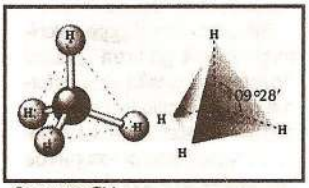
Principala preocupare a alchimiștilor era găsirea „pietrei filozofale", capabilă să transforme (în concepția lor) metalele sau alte substanțe în aur; totodată, alchimiștii erau preocupați de prepararea și descoperirea unor elixire pentru prelungirea vieții și vindecarea bolilor.

Antoine Laurent Lavoisier *(1743–1794), chimist; a făcut cercetări asupra compoziției aerului și proceselor de ardere, explicând rolul oxigenului în combustie și respirație; a enunțat legea acțiunii maselor (1777).*

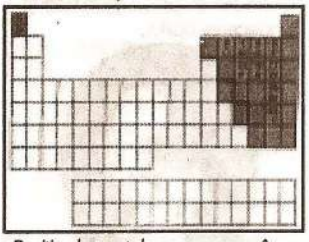
Jöns Jacob Berzelius *(1779–1848), chimist suedez, a descoperit unele elemente chimice, a formulat teoria electrochimică (dualistă) și teoria forței vitale; a introdus nomenclatura în chimia organică; este autorul unui Manual de chimie (8 vol.) și lucrări de fizică, chimie și mineralogie (16 vol.).*

În timp ce numărul de compuși anorganici cunoscuți este de circa 600 000, cel al compușilor organici atinge valoarea de 9000000.

***Friedrich Wöhler** (1800–1882), chimist german, a realizat prima sinteză organică (1828), a descoperit fenomenul izomeriei compușilor organici, a sintetizat elemente (Al, Be, Y) și substanțe chimice (acetilena din carbid).*



Structura CH_4



Poziția elementelor organogene în sistemul periodic

În țara noastră, activitatea de cercetare științifică în domeniul chimiei organice a început în laboratoarele universităților, fiind inițiată și condusă de cadre didactice în fruntea cărora sunt: *Constantin Istrati, Ștefan Minovici, Eugen Angelescu, Costin Nenițescu, Anastasie Obregia, Constantin Gheorghiu.*

***Constantin Istrati (1850-1918)**, fondator al școlii românești de chimie organică, autor al unui Curs elementar de chimie organică, tradus în mai multe limbi.*

Berzelius consideră că deosebirea esențială dintre substanțele anorganice și organice este cea legată de obținerea lor: primele se pot obține în laborator, în timp ce substanțele organice sunt produse ale ființelor vii. Din această cauză și sub influențele mistice ale epocii, Berzelius ajunge la concluzia că substanțele organice se formează în organismele vii, datorită unei forțe misterioase, „forța vitală".

Teoria forței vitale este destul de repede dezmințită de obținerea primei substanțe organice prin sinteză. Astfel, F. Wöhler sintetizează, în 1828, ureea prin încălzirea cianatului de amoniu:

$$\underset{\text{cianat de amoniu}}{NH_4NCO} \xrightarrow{\text{temp}} \underset{\text{uree}}{H_2N\rangle C = O \langle NH_2}$$

Acestei sinteze i-au urmat altele, și astfel împărțirea chimiei în anorganică și organică a rămas definitivă. Criteriul de clasificare a substanțelor în organice și anorganice era, pe la mijlocul secolului al XIX-lea, compoziția lor. În aceeași perioadă, **chimia organică este definită ca fiind chimia compușilor carbonului.** Această definiție nu este însă satisfăcătoare întrucât mulți compuși ai carbonului (monoxid de carbon, dioxid de carbon, acid carbonic, carbonați, sulfură de carbon etc.), deși conțin carbon, sunt compuși anorganici.

Dintre elementele ce intră în compoziția substanțelor organice, alături de carbon, cel mai frecvent întâlnit este hidrogenul. Din numărul mare al compușilor organici (aprox. 9 milioane), numai 500 – 600 de compuși organici nu conțin hidrogen.

În consecință, cei mai mulți compuși organici sunt formați din carbon și hidrogen. Combinațiile carbonului cu hidrogenul au fost denumite **hidrocarburi.**

Teoretic, prin substituirea atomului de hidrogen din hidrocarburi cu alți atomi sau grupe de atomi se obțin **derivați ai hidrocarburilor.**

Astfel, K. Schörlemmer (1889) definește chimia organică, scoțând în evidență și rolul structurii compușilor organici:

Chimia organică este chimia hidrocarburilor și a derivaților lor.

Carbonul este numai un element din multitudinea elementelor din tabelul periodic. De ce este atât de „special" acest element încât a impus împărțirea majoră a studiului chimiei? Răspunsul îl vei găsi parcurgând noțiunile de bază din chimia organică. Un răspuns foarte simplu ar fi: atomii de carbon se pot lega covalent de alți atomi de carbon și de atomi ai altor elemente într-o multitudine de moduri, conducând la un număr foarte mare de compuși diferiți. Această gamă largă de compuși începe cu cea mai simplă hidrocarbură, metanul (CH_4), și ajunge până la acizii nucleici (molecule foarte complexe), purtători ai codului genetic al sistemelor vii.

Numărul impresionant de mare al compuşilor organici are la bază un număr restrâns de elemente, numite **elemente organogene: carbon, hidrogen, oxigen, azot, halogeni, sulf şi fosfor.** În compoziţia unor substanţe organice se găsesc şi unele metale.

Obiectul chimiei organice îl constituie:

- ⇨ studiul metodelor fizice şi chimice pentru determinarea compoziţiei şi structurii compuşilor organici sintetici şi naturali;
- ⇨ studiul metodelor de sinteză (industriale sau de laborator) a substanţelor organice;
- ⇨ transformările chimice la care pot participa substanţele organice.

Chimia organică, componenta de bază a „chimiei vieţii", alături de biochimie, este necesară atât studierii sistemelor vii, cât şi vieţii cotidiene. De exemplu, sistemele vii, fiind alcătuite în principal din apă şi compuşi organici, aproape orice arie de studiu ce se concentrează asupra plantelor, animalelor sau microorganismelor se bazează pe principiile chimiei organice. Astfel de arii de studiu cuprind: medicina şi ştiinţele medicale, biochimia, microbiologia şi multe altele. Aplicaţiile practice ale chimiei organice şi ale industriei chimice organice sunt indispensabile vieţii moderne şi vieţii cotidiene. Din multitudinea substanţelor organice importante amintim: • **combustibilii** (petrol, gaze naturale, cărbune), care constituie surse pentru alte forme de energie • **materialele plastice şi cauciucurile sintetice** • **textile sintetice** (nylon, relon, terom, PNA etc.) • **lacurile şi vopselele** • **coloranţii** • **săpunurile şi detergenţii** • **insecticidele, fungicidele, pesticidele** • **medicamentele de sinteză** • **îndulcitorii** • **cosmeticele şi parfumurile** • **explozivii etc.**

Chimia organică este, deci, constant prezentă în viaţa noastră cotidiană (sănătate, îmbrăcăminte, locuinţă, energie şi transport, alimentaţie etc.), fără a neglija, pe de altă parte, că este fundamental implicată în existenţa noastră propriu-zisă pentru că ea reglează toate funcţiile celulare ale organismelor vii: activitatea musculară şi nervoasă, digestia, respiraţia, reproducerea, mirosul, gustul şi activitatea cerebrală. Ţinând cont de toate acestea, „merită" chimia organică să-i acordăm importanţa cuvenită? În esenţa sa viaţa poate fi înţeleasă numai prin limbajul chimiei.

1.1. Compoziţia compuşilor organici

1.1.1. *Metode de separare şi purificare a compuşilor organici*

Pentru stabilirea formulei moleculare, a structurii şi a proprietăţilor fizice şi chimice ale unui compus organic este necesară izolarea şi purificarea acestuia din amestecuri, din produsele naturale sau din produsele rezultate prin sinteză.

Separarea şi purificarea compuşilor organici din amestecurile lor se bazează pe diferenţa dintre proprietăţile lor fizice şi chimice.

În general, metodele de separare se aleg ţinând cont de starea de agregare a compuşilor din amestec. În tabelul 1.1. sunt prezentate metodele cele mai frecvent utilizate.

METODA DE SEPARARE ŞI PURIFICARE	STAREA DE AGREGARE		
	solidă	**lichidă**	**gazoasă**
	• decantare • filtrare • cristalizare • sublimare • centrifugare • extracţie • cromatografie	• distilare simplă • distilare fracţionată • distilare cu vapori de apă • distilare la presiune redusă • extracţie • cromatografie	• distilare sub presiune • adsorbţie selectivă • cromatografie

Tabel 1.1. Metode frecvent utilizate pentru separare şi purificare

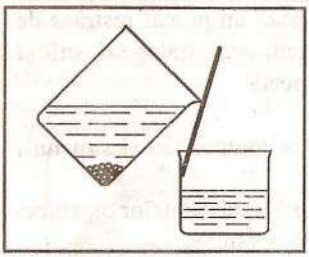


Fig. 1 Decantare

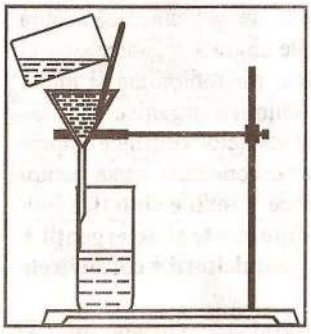


Fig. 2 Filtrare

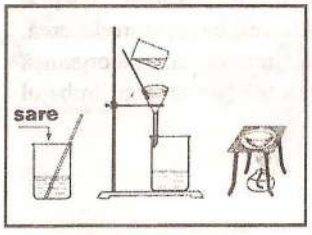


Fig. 3 Cristalizare

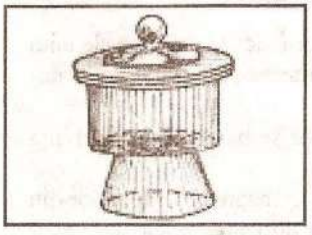
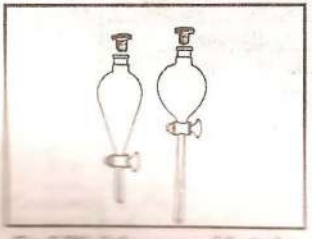


Fig. 4 Exicator



ACTIVITATE INDIVIDUALĂ 1

Amintește-ți, utilizând cunoștințele dobândite la chimie în clasa a VII-a, în ce constau operațiile de decantare, filtrare, cristalizare, sublimare și distilare. Explică aceste operații utilizând figurile alăturate.

DECANTAREA: separarea substanței solide de lichidul în care este insolubilă (atunci când densitatea substanței solide este mai mare decât a lichidului) în urma procesului de **sedimentare** (fig. 1).

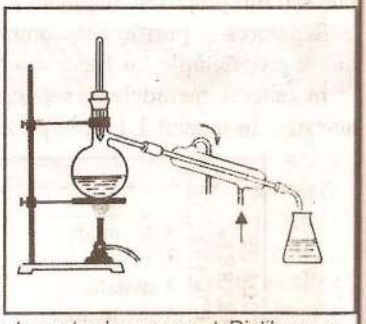
FILTRAREA: separarea unei substanțe solide de cea lichidă dintr-un amestec eterogen la trecerea printr-un material poros, numit **filtru**; filtrarea se utilizează când densitatea solidului este mai mică sau aproximativ egală cu cea a substanței lichide din amestec (fig. 2).

CRISTALIZAREA: reprezintă trecerea unui compus din soluție (stare lichidă) în stare cristalină. Prin **recristalizare,** trecerea unui compus solid în soluție, urmată de cristalizare prin răcirea soluției sau evaporarea solventului, se realizează purificarea avansată a compusului. Purificarea prin recristalizare se bazează pe diferența de solubilitate a componentelor (substanță și impurități) într-un solvent oarecare, la o temperatură apropiată de punctul său de fierbere. Solvenții utilizați trebuie să dizolve mai greu substanța la rece și ușor la cald; impuritățile trebuie să se dizolve atât la rece, cât și la cald (fig. 3).

Prin răcire impuritățile solubile rămân în soluție, în timp ce solidul cristalizează și se separă prin filtrare sau prin evaporare. Solidul rezultat în urma filtrării se usucă în exicator (fig. 4) sau în cuptor.

SUBLIMAREA: este o metodă de purificare bazată pe proprietatea unor substanțe solide de a trece, prin încălzire, direct în stare de vapori (fără trecerea prin fază lichidă). Este o metodă eficientă, dar este limitată la compușii care sublimează. (Ex.: naftalina)

EXTRACȚIA: este operația de separare a unuia sau mai multor componenți dintr-un amestec solid sau lichid cu ajutorul solvenților. Substanțele din amestec prezintă **selectivitate** pentru anumiți solvenți. După starea de agregare a componentului separat, se disting trei tipuri de extracții: solid–lichid, lichid–lichid (fig. 5) și gaz–lichid.

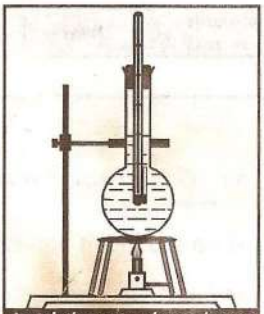


DISTILAREA: este o metodă de separare a componentelor dintr-un amestec lichid bazată pe diferența punctelor de fierbere ale acestora. Distilarea se realizează prin vaporizarea lichidului într-o instalație de distilare (figura alăturată). Amestecul supus distilării se vaporizează și condensează la temperaturi diferite în funcție de punctul de fierbere al fiecărui component și astfel lichidele obținute sunt culese separat. Distilarea se realizează în mai multe variante, în funcție de diferența dintre punctele de fierbere ale componentelor din amestec (distilare fracționată simplă, cu coloane de distilare, cu vapori de apă, la presiune scăzută).

Cromatografia: reprezintă o metodă fizică deosebit de importantă pentru separarea şi identificarea unor amestecuri complexe, mai ales când componenţii sunt prezenţi în cantităţi mici. Cromatografia se bazează pe distribuţia componentelor între două faze: una fixă – **faza staţionară** şi alta care se deplasează – **faza mobilă.** Componentele se separă datorită atracţiei diferite a acestora de către faza staţionară şi mobilă (fig.6).

Puritatea compuşilor organici este verificată prin valorile **constantelor fizice:** punct de topire, punct de fierbere (pentru lichide), densitate, indice de refracţie etc. Puritatea analitică a unei substanţe se constată prin invariabilitatea constantelor fizice, în urma determinărilor repetate.

De exemplu, determinarea punctului de topire în laborator se poate realiza cu o instalaţie ca în figura alăturată. În capilarul ataşat de termometru se introduce substanţa organică al cărei punct de topire se determină. Lichidul de încălzire din balon este ales în funcţie de valoarea punctului de topire a substanţei. Ca lichide de încălzire se pot folosi: apă, ulei de parafină, glicerină sau acid sulfuric (pentru temperaturi de topire mai mari). Prin încălzire, substanţa solidă din capilar se topeşte şi devine lichidă, la o valoare ce poate fi citită la termometru.



Instalaţie pentru determinarea punctului de topire

Testarea purităţii unui compus organic se realizează mai exact cu ajutorul instrumentelor tehnice, a aparatelor care determină puncte de fierbere sau de topire. (fig. 7)

1.1.2. *Analiza elementară a substanţelor organice*

După separarea şi purificarea substanţei organice urmează stabilirea compoziţiei acesteia prin **analiza elementară**, care comportă două etape:

⇨ **analiza elementară calitativă** – identificarea elementelor organogene din substanţa analizată;

⇨ **analiza elementară cantitativă** – dozarea elementelor organogene identificate în prima etapă pentru determinarea rapoartelor cantitative exprimate procentual dintre atomii compusului organic cercetat.

Analiza elementară calitativă

Identificarea elementelor organogene se realizează prin transformări chimice ale substanţei de cercetat, în urma cărora se formează compuşi specifici, uşor de sesizat (substanţe greu solubile, colorate, gaze etc.). Pentru fiecare element organogen se pot folosi diferite reacţii de identificare. În cele ce urmează vor fi prezentate unele din posibilităţile de identificare frecvent utilizate pentru fiecare specie de atom.

EXTINDERE

Termenul de **cromatografie**, „scriere în culori" (*chrom* = culoare, lb. greacă) a fost dat de Ţvet (1908) când a separat coloranţii din frunzele verzi.

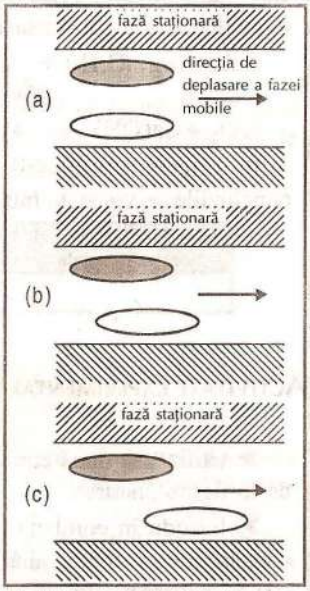


Fig.6 Separarea prin cromatografie a două substanţe ○ şi ● (a, b, c); deoarece substanţa ○ este mai puţin reţinută de faza staţionară, ea se deplasează cu viteză mai mare.

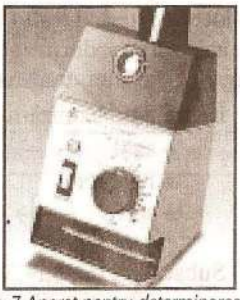


Fig. 7 Aparat pentru determinarea punctului de topire

EXTINDERE

Identificarea carbonului și hidrogenului se poate realiza prin încălzirea unui amestec din substanța de cercetat și un agent oxidant, de exemplu oxid de cupru (II). Carbonul din substanță se oxidează la dioxid de carbon, care se identifică prin barbotare într-o soluție de hidroxid de calciu, precipitând carbonatul de calciu. Hidrogenul este oxidat la apă, care se pune în evidență prin condensare pe pereții reci ai eprubetei.

elemente organogene { C, H, O, X = F, Cl, Br, I (halogeni), N, S, P }

$$\text{Subst. org.}\,(C,H) + \underbrace{CuO}_{\text{solid negru}} \longrightarrow CO_2 + H_2O + \underbrace{Cu}_{\text{roșu-arămiu}}$$

$$CO_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O$$

Pe parcursul activităților experimentale efectuate de elevi sau profesor, observațiile și concluziile se vor nota într-un tabel care poate avea următoarele rubrici:

Denumirea activității experimentale	Substanțe și ustensile	Observații	Ecuația reacției chimice	Concluzii și importanță

Activitate Experimentală

➤ Utilizează două eprubete și un tub îndoit prevăzut cu dop ca în figura alăturată.

➤ Introdu în eprubeta (1) o cantitate mică din substanța de cercetat (de ex. 0,5 g zahăr) și aproximativ 1- 2 g oxid de cupru (II) de culoare neagră. În eprubeta (2) pune soluție limpede de apă de var, $Ca(OH)_2$.

➤ Încălzește cu atenție eprubeta (1). Notează observațiile în tabelul activității experimentale.

Identificarea carbonului și a hidrogenului

Prezența **azotului, halogenilor** și a **sulfului** se poate pune în evidență utilizând **testul Lassaigne**. Acesta constă în topirea probei de analizat cu sodiu metalic, într-un tubușor de sticlă, când elementele organogene sunt transformate în compuși minerali.

În urma mineralizării substanței organice se formează din:

- azot ⟶ cianură de sodiu
- halogeni ⟶ halogenuri de sodiu
- sulf ⟶ sulfură de sodiu

$$\text{Subst. org.}\,(C,H,N,X,S) + Na \xrightarrow[\text{mineralizare}]{t^\circ} NaCN + NaX + Na_2S \quad (X = Cl, Br, I)$$

Sărurile de sodiu formate se identifică în continuare prin metodele analizei calitative elementare:

Azotul este pus în evidență prin tratarea soluției ce conține cianură de sodiu cu sulfat de fier (II) și clorură de fier (III), când se formează albastrul de Berlin (precipitat albastru de hexacianoferat (II) de fier (III).

$$\underset{\text{cianură de sodiu}}{2NaCN} + \underset{\text{sulfat de fier (II)}}{FeSO_4} \longrightarrow \underset{\text{cianură de fier (II)}}{Fe(CN)_2} + \underset{\text{sulfat de sodiu}}{Na_2SO_4}$$

Cianura de fier (II) formează cu cianura de sodiu din mediu hexacianoferatul (II) de sodiu

$$Fe(CN)_2 + 4NaCN \longrightarrow Na_4[Fe(CN)_6]$$

care precipită albastrul de Berlin:

$$3Na_4[Fe(CN)_6] + 4FeCl_3 \longrightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12NaCl$$

Sulful este prezent dacă o porţiune din soluţia obţinută la mineralizare formează prin tratarea cu soluţie de acetat de plumb (II) o substanţă greu solubilă, de culoare neagră – sulfura de plumb (II)

$$\underset{\text{sulfură de sodiu}}{Na_2S} + \underset{\text{acetat de plumb (II)}}{(CH_3COO)_2Pb} \longrightarrow \underset{\substack{\text{sulfură de plumb (II)}\\ \text{pp. negru}}}{PbS\downarrow} + \underset{\text{acetat de sodiu}}{2CH_3COONa}$$

Halogenii sunt puşi în evidenţă prin tratarea unei probe rezultate la mineralizare cu o soluţie de azotat de argint. Dacă este prezent un halogen, se formează un precipitat de halogenură de argint:

$$\underset{\text{halogenură de sodiu}}{NaX} + \underset{\text{azotat de argint}}{AgNO_3} \longrightarrow \underset{\text{halogenură de argint}}{AgX\downarrow} + \underset{\text{azotat de sodiu}}{NaNO_3}$$

AgCl – precipitat alb;
AgBr – precipitat alb-gălbui;
AgI – precipitat galben.

ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

– Testul Lassaigne pentru identificarea elementelor azot, sulf şi halogeni.

○ MINERALIZAREA SUBSTANŢEI

➤ Introdu într-un tubuşor de [illegible]tubul de[illegible]ie aprox. 0,1g substanţă cu o cantitate dublă de sodiu [illegible]mic curăţat de stratul de oxid şi uscat pe hârtia de filtru.

➤ Încălzeşte cu atenţie, la flacără mică, mai întâi în zona unde se află bucăţica de sodiu, iar după topirea acesteia, măreşte flacăra şi continuă încălzirea până ce tubuşorul devine roşu–incandescent.

➤ Introdu tubuşorul incandescent într-un pahar Berzelius cu 15–20 mL apă distilată. Acesta se sparge, iar substanţa se dizolvă.

➤ Filtrează soluţia de bucăţelele de cărbune şi sticlă (fig. 9).

Filtratul poate conţine:

$$\underbrace{(C,H,O,N,S,X)}_{\text{substanţă organică}} + Na \xrightarrow[2)\text{ apă distilată}]{1)\,t^\circ} \underbrace{NaCN + Na_2S + NaX + NaOH}_{\substack{\text{Soluţia Lassaigne se împarte}\\ \text{în mai multe părţi pentru identificarea}\\ \text{elementelor organogene.}}}$$

➤ Notează observaţiile.

○ IDENTIFICAREA AZOTULUI

➤ Toarnă într-o eprubetă aprox. 3mL soluţie Lassaigne.

➤ Adaugă câteva cristale de sulfat de fier (II). Agită bine conţinutul.

➤ Pune 2-3 picături de soluţie de clorură de fier (III).

➤ Fierbe aprox. 1min şi acidulează cu soluţie de acid clorhidric pentru dizolvarea hidroxizilor de fier.

Ce observi?

Aminteşte-ţi! La identificarea acidului clorhidric (HCl) şi a anionului clorură (Cl^-) se utilizează soluţia de azotat de argint, formându-se un precipitat alb de clorură de argint.

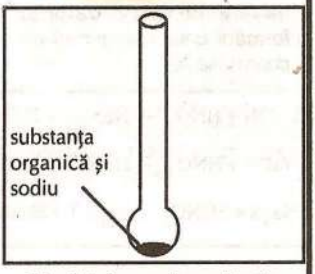


Fig. 8 Tubuşor de combustie

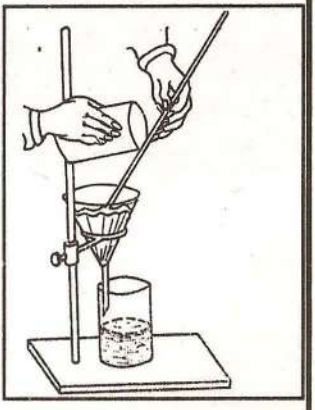


Fig. 9 Filtrarea la presiune normală

EXTINDERE

O metodă simplă pentru identificarea azotului constă în încălzirea substanței de analizat cu permanganat de potasiu și acid sulfuric; se formează sulfat de amoniu care, prin alcalinizare cu hidroxid de sodiu, eliberează amoniac, sesizat prin miros sau cu o hârtie de turnesol umectată cu apă și ținută la gura eprubetei.

Sulful se poate identifica direct din probă prin oxidare la anioni sulfat, SO_4^{2-}, cu apă oxigenată (30%); se adaugă o picătură de clorură de fier (III), se încălzește până la declanșarea reacției, iar în soluția limpede se adaugă câteva picături de acid clorhidric și se identifică anionul SO_4^{2-} prin precipitarea $BaSO_4$ (precipitat alb) în prezența clorurii de bariu ($BaCl_2$).

O metodă simplă pentru identificarea halogenilor constă în încălzirea substanței organice pe o sârmă de cupru (oxidată mai întâi în flacără); prezența halogenilor colorează flacăra în verde datorită formării unor halogenuri de cupru volatile.

$$NaOH + HNO_3 \rightarrow NaNO_3 + H_2O$$

$$NaCN + HNO_3 \rightarrow HCN\uparrow + NaNO_3$$

$$Na_2S + 2HNO_3 \rightarrow H_2S\uparrow + 2NaNO_3$$

Dacă substanța conține azot, se formează precipitatul albastru de Berlin; în cazul unei cantități mai mici de azot, apare o colorație verde-albăstruie.

➤ Notează observațiile.

○ **Identificarea sulfului**

➤ Pune într-o eprubetă aprox. 2mL soluție Lassaigne.

➤ Acidulează soluția, adăugând câteva picături de acid acetic.

➤ Adaugă aprox. 1mL soluție de acetat de plumb. Ce observi?

Dacă substanța conține sulf, se formează un precipitat negru de sulfură de plumb, PbS.

➤ Notează observațiile.

○ **Identificarea halogenilor (Cl, Br, I)**

➤ Introdu într-o eprubetă aprox. 2-3mL soluție Lassaigne.

➤ Acidulează prin adăugarea câtorva picături de acid azotic concentrat.

➤ După răcire, adaugă câteva picături de azotat de argint. Ce observi? Notează în tabelul activității experimentale.

Prezența halogenilor determină formarea precipitatului de halogenură de argint, colorat diferit.

Acidularea și fierberea cu acid azotic este absolut necesară deoarece proba Lassaigne poate conține și alți compuși (NaOH, NaCN, Na_2S) care, cu soluția de azotat de argint, pot forma și alte substanțe greu solubile (AgOH, AgCN, Ag_2S) ce „maschează" halogenura de argint (AgX). Acidul azotic eliberează din sărurile lor acizii (HCN, H_2S) care, fiind gaze, părăsesc eprubeta.

În general, oxigenul din compușii organici nu se identifică direct ca element, deși se cunosc unele metode.

Analiza elementară cantitativă

Prin **analiza elementară cantitativă** se determină conținutul procentual al elementelor componente ale substanței organice (determinate prin analiză elementară calitativă).

Elementele organogene identificate se dozează gravimetric sau volumetric (cu excepția oxigenului, care se dozează prin diferență).

Principiul metodei de analiză cantitativă, elaborat de J. Liebig (1830), constă în **descompunerea termică** a compusului organic la 700°–900° C, cu oxigen, în prezența unor agenți oxidanți. Carbonul se oxidează la dioxid de carbon, hidrogenul la apă, iar azotul se degajă ca azot elementar (N_2).

Instalația de combustie pentru **dozarea carbonului** și **hidrogenului** cuprinde:

– aparatele de purificare a oxigenului;

– tubul de combustie;
– vasele de absorbție a apei și dioxidului de carbon (fig. 9)

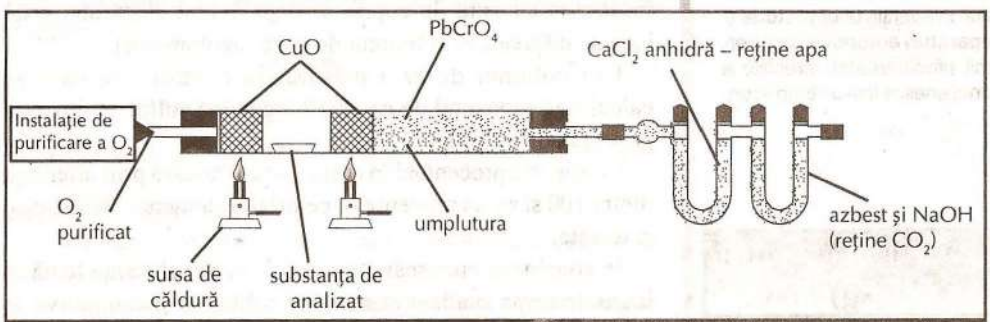


Fig. 9 Instalație pentru analiza elementară cantitativă

" Se cântărește proba de substanță organică (*s* grame). Vasele care conțin clorura de calciu, $CaCl_2$, respectiv amestecul de hidroxid de sodiu, NaOH, se cântăresc înainte și după combustia substanței organice, determinându-se prin diferență, masele de CO_2 și H_2O: $m_{CO_2} = a$ grame și $m_{H_2O} = b$ grame.

" Oxigenul purificat este trecut în tubul de combustie unde au loc arderile elementelor organogene. Tubul de combustie conține o umplutură care permite numai trecerea apei și a dioxidului de carbon. Umplutura este formată din:

– cromat de plumb ($PbCrO_4$) pentru reținerea oxizilor de sulf rezultați la combustie (dacă substanța are sulf).
– argint sub formă de „vată" de argint pentru fixarea halogenilor (eventual prezenți în probă).

" Calcularea procentelor de carbon și hidrogen din probă se efectuează utilizând valorile *s*, *a* și *b* determinate prin cântărire.

$\mu_{CO_2} = 44 g/mol$; $\mu_{H_2O} = 18 g/mol$

$$\left.\begin{array}{l} 44 g\ CO_2 ..... 12 g\ C \\ a g\ CO_2 ..... m_C \end{array}\right| \Rightarrow m_C = \frac{3a}{11} (g)$$

$$\left.\begin{array}{l} 18 g\ H_2O ..... 2 g\ H \\ b g\ H_2O ..... m_H \end{array}\right| \Rightarrow m_H = \frac{b}{9} (g)$$

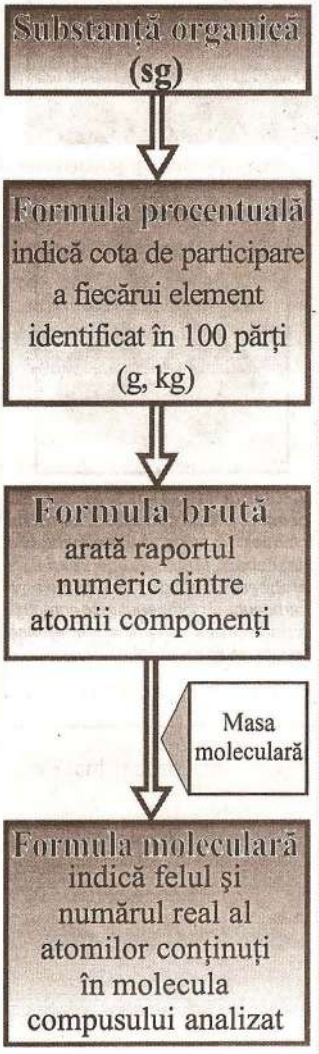
Dacă în *s* g subst. ..... $\frac{3a}{11}$ g C ..... $\frac{b}{9}$ g H
100 g ..... % C ..... % H

atunci $\boxed{\%C = \frac{300a}{11s}}$ $\boxed{\%H = \frac{100b}{9s}}$.

J. Liebig (1803 - 1873), *chimist german, a făcut cercetări în domeniul chimiei organice și agrochimiei; a descoperit fenomenul izomeriei, a elaborat metode de dozare a carbonului și hidrogenului din compușii organici; este autorul a numeroase tratate de specialitate.*

s = masa probei luată în lucru (g)
a = masa CO_2 (g)
b = masa H_2O (g)
m = masa molară (g/mol)

Durata mare de timp a analizei și necesitatea realizării unui număr mare de analize au dus la apariția unor **metode** și **aparaturi automate** care permit efectuarea cu precizie a unei analize într-un timp scurt.


Substanță organică (sg)
Formula procentuală indică cota de participare a fiecărui element identificat în 100 părți (g, kg)
Formula brută arată raportul numeric dintre atomii componenți
Masa moleculară
Formula moleculară indică felul și numărul real al atomilor conținuți în molecula compusului analizat

Pentru **dozarea azotului** se poate folosi metoda utilizată 1831 de Dumas: o masă cântărită de substanță organică se încălzește cu oxid de cupru, se degajă azot elementar (N_2) care se măsoară cu o biuretă de gaze (azotometru).

Din volumul de azot măsurat în condiții normale se calculează procentul de azot. Halogenii și sulful se dozează prin metode specifice.

Conținutul procentual în oxigen se calculează prin diferența dintre 100 și suma procentelor celorlalte elemente identificate și dozate.

În concluzie, cunoscând masa probei de substanță luată în lucru, în urma analizei elementare calitative și cantitative se poate determina, într-o primă etapă, procentul din fiecare element identificat sau **cota de participare a fiecărui element în 100 părți de substanță (g, kg) – compoziția procentuală a substanței (formula procentuală).**

De exemplu, dacă se consideră o probă de 0,4908g dintr-o substanță A, se constată că, în urma analizei elementare, se formează 0,7200g CO_2 și 0,2946g H_2O; nu au fost identificați azot, sulf și halogeni. Din informațiile date se poate calcula **formula procentuală:**

$s = 0{,}4908$g substanță
$a = 0{,}7200$g CO_2
$b = 0{,}2946$g H_2O

$$\%C = \frac{300a}{11s} \qquad \%H = \frac{100b}{9s} \xrightarrow[\text{a substanței A}]{\text{formula procentuală}} \begin{cases} \%C = \dfrac{300 \cdot 0{,}7200}{11 \cdot 0{,}4908} = 40{,}00 \\ \%H = \dfrac{100 \cdot 0{,}2946}{9 \cdot 0{,}4908} = 6{,}66 \\ \%O = 100 - 46{,}66 = 53{,}34 \end{cases}$$

Formula brută arată raportul numeric de combinare dintre atomii componenți ai moleculei.

Pentru substanța A de mai sus, formula brută este:

$$C : H : O = 1 : 2 : 1 \text{ sau } (CH_2O)_n .$$

Această formulă s-a obținut prin calcularea numărului de atomi din fiecare element, utilizând formula procentuală:

$$\begin{array}{l|l} C : \dfrac{40}{12} = 3{,}33 \text{at.g} & \\ H : \dfrac{6{,}66}{1} = 6{,}66 \text{at.g} & :3{,}33 \text{at.g} \Rightarrow \begin{array}{ll} C:1 & C:H:O = 1:2:1 \\ H:2 \Rightarrow & \text{sau} \\ O:1 & \underbrace{(CH_2O)_n}_{\text{formula brută}} \end{array} \\ O : \dfrac{53{,}34}{16} = 3{,}33 \text{at.g} & \end{array}$$

Formula moleculară indică felul şi numărul real al atomilor conţinuţi în molecula compusului analizat; formula moleculară se determină cunoscând valoarea lui *n* din formula brută:

$$n = \frac{\text{masa moleculară}}{\text{masa formulei brute}}.$$

Formula brută: $(CH_2O)_n \Rightarrow n = \frac{60}{12+2+16} = 2 \Rightarrow$ *Formula moleculară:* $C_2H_4O_2$

Dacă masa moleculară a substanţei nu se cunoaşte, ea se poate determina ştiind:

- densitatea relativă a substanţei gazoase faţă de alt gaz cunoscut;
- volumul de substanţă măsurat în condiţii normale sau în alte condiţii precizate.

Condiţii normale: $t = 0°$ C şi $p = 1$ atm.

– d = densitate relativă

$$\mu = d \cdot \mu_{\text{gaz cunoscut}}$$

$$\mu = \frac{mV_\mu}{V}$$

$$\mu = \frac{mRT}{pV}$$

V_m = 22,4 L (volum molar)
T = temperatura (K), $T = t°\text{C} + 273$
V = volum (L)
m = masa probei
R = 0,082 L · atm/mol · K

Aminteşte-ţi!

$$d = \frac{\mu}{\mu_{\text{gaz cunoscut}}}$$

n = număr moli gaz;

$$\nu = \frac{m}{\mu} \text{ şi } \nu_{gaz} = \frac{V}{V_\mu}$$

$$\frac{m}{\mu} = \frac{V}{V_\mu}$$

Legea generală a gazelor ideale:

$$pV = nRT;\ pV = \frac{m}{\mu}RT$$

n = număr moli de gaz
V_m = volum molar
V = volum ocupat de gaz

Cunoscând formula procentuală a unei substanţe şi masa ei moleculară, se poate calcula direct numărul de atomi pentru fiecare element (eliminându-se astfel, calcularea formulei brute).

$$\text{nr.atomi} = \frac{\% \cdot \mu}{A_r \cdot 100}$$

A_r = masa atomică relativă
m = masa moleculară
% = procentul din elementul pentru care se calculează numărul de atomi

ACTIVITATE INDIVIDUALĂ 2

Determină formula moleculară a substanţei cu m = 180 g/mol, care prezintă formula procentuală: 40% C, 6,66% H şi 53,34% O. Compară formula determinată cu formula substanţei A din exemplul precedent.

Rezolvare:

$$C: \frac{40 \cdot 180}{12 \cdot 100} = 6;\ H: \frac{6{,}66 \cdot 180}{1 \cdot 100} = 12;\ O: \frac{53{,}34 \cdot 180}{16 \cdot 100} = 6$$

Formula moleculară: $C_6H_{12}O_6$.

Comparând cu formula moleculară de la problema precedentă, se constată că cele două substanţe au aceeaşi formulă brută:

Este formula moleculară a acidului acetic pe care îl utilizezi ca oţet în soluţie de concentraţie 3–6%. $\Leftarrow (CH_2O)_2$ | $(CH_2O)_6 \Rightarrow$ Reprezintă formula moleculară a glucozei, o substanţă cu gust dulce, componentă a zahărului.

Aplicații

1. Determină formula hidrocarburii care conține 85,71% C, știind că 5,6 g hidrocarbură introdusă într-o sferă cu volumul de 1 L exercită o presiune de 4,92 atm la 27° C.

Indicație: Calculează masa moleculară a hidrocarburii aplicând relația $\mu = \frac{mRT}{pV}$.

R: C_2H_4

2. O cantitate de 3,4875 g substanță A formează prin combustie 9,9000 g CO_2, 2,3625 g H_2O și 420 mL azot gazos (c.n.). Determină formula moleculară a substanței A dacă 0,2 moli A cântăresc 18,6 g.

Indicație: Transformă volumul de azot în masă, utilizând relația $\frac{m}{\mu} = \frac{V}{V_\mu}$

$\Rightarrow m_{N_2} = \frac{\mu V}{V_\mu} = \frac{28g/mol \cdot 0,42L}{22,4L}$; $m_{N_2} = 0,5250g$. Calculează masa molară din relația $\nu = \frac{m}{\mu}$. V_m = volum; V = volum ocupat de gaz; m = masa probei

R: C_6H_7N

3. Prin arderea a 3,9500 g substanță organică Y se obțin 6,6000 g CO_2 și 1,3500 g H_2O. Aceeași cantitate de substanță prin oxidare cu H_2O_2 a precipitat, în prezența $BaCl_2$, o cantitate de 0,0250 moli $BaSO_4$. Determină formula moleculară a substanței Y, știind că are masa moleculară 158.

Indicație: Substanța conține și sulf; masa de sulf se determină din cantitatea de $BaSO_4$.

R: $C_6H_6SO_3$

EXTINDERE

Valabilitatea formulei moleculare determinată în urma analizei elementare calitative și cantitative se poate verifica utilizând o mărime teoretică numită **nesaturare echivalentă, NE** (sau **cifră de nesaturare**); această mărime indică nesaturarea globală a moleculei determinată de prezența unor legături multiple; pentru cazul general al formulei moleculare $\mathbf{C_aH_bO_cN_dX_e}$, nesaturarea echivalentă se calculează cu formula:

$$NE = \frac{(2a+2)-(b-d+e)}{2}$$

Formula moleculară este corectă, dacă valorile NE sunt **întregi** și **pozitive, inclusiv zero**.

Oxigenul și nici un alt element divalent nu intră în calculul N.E.

ACTIVITATE INDIVIDUALĂ 3

Calculează valoarea NE pentru formulele moleculare determinate la aplicațiile anterioare 1), 2) și 3).

R: $C_2H_4 \Rightarrow NE = \frac{(2\cdot2+2)-4}{2} = 1$

$C_6H_7N \Rightarrow NE = \frac{(2\cdot6+2)-(7-1)}{2} = 4$

$C_6H_6SO_3 \Rightarrow NE = \frac{(2\cdot6+2)-6}{2} = 4$

1.2. Structura compuşilor organici

Formula moleculară a unui compus organic indică felul şi numărul atomilor componenţi, dar nu dă nici o informaţie referitoare la natura legăturii chimice dintre ei şi la aranjamentul spaţial al acestora în edificiul moleculei.

Determinarea structurii compuşilor organici presupune cunoaşterea:

– legăturilor chimice dintre atomii moleculelor organice;
– aranjamentului geometric al atomilor în cadrul moleculei (stereochimia moleculei).

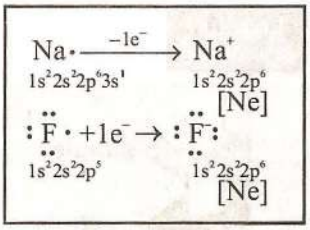
Prin structura chimică a unei molecule organice înţelegem modul în care atomii componenţi sunt legaţi între ei şi sunt dispuşi în spaţiu în cadrul moleculei respective.

1.2.1. *Legături chimice în compuşii organici*

Având structuri electronice diferite, atomii se leagă între ei în moduri diferite.

În anul 1916, Walter Kössel (fizician şi chimist german) precizează că **ionii stabili se formează când atomii elementelor tind să accepte sau să cedeze electroni** pentru a ajunge la configuraţii stabile de gaz rar (fig.10).

Aminteşte-ţi noţiunile din clasa a IX-a legate de:
– legături chimice
– interacţii între molecule



În acelaşi an, chimistul american G. N. Lewis publica, independent de Kössel, studiul său referitor la **punerea în comun de electroni** (legătura covalentă).

Astfel, rezultatele cercetărilor lui Kössel şi Lewis sunt formulate în **teoria electronică a valenţei;** conform acestei teorii, atomii elementelor formează o **structură stabilă de gaz rar** în două moduri, determinând **două tipuri de legături:**

– **transfer de electroni** de la atomii metalelor la cei ai nemetalelor, cu formare de ioni pozitivi şi negativi ce se atrag prin forţe electrostatice (**legătură ionică**).

– **punere în comun de electroni** între atomii nemetalelor cu formarea moleculelor nepolare şi polare (**legătură covalentă**).

Întrucât elementele organogene sunt nemetale (fig. 11), în continuare se vor face referiri la **legătura covalentă.**

Atomii nemetalelor pun în comun electronii neîmperecheaţi din stratul de valenţă sau mai exact **orbitalii monoelectronici.** Prin întrepătrunderea a doi orbitali monoelectronici ce provin de la doi atomi se formează **orbitalul molecular.**

Legătura covalentă se clasifică, în funcţie de natura atomilor, în:

– **nepolară** – se formează între atomi identici de nemetale; orbitalul molecular de legătură este simetric, perechea de electroni ai legăturii aparţine în egală măsură celor doi atomi (fig. 12);

– **polară** – se formează între atomi diferiţi de nemetale: perechea de electroni a legăturii este atrasă mai mult de atomul cu caracter mai electronegativ; orbitalul molecular este asimetric şi apar astfel sarcini fracţionare: $\delta+$ la atomul mai puţin electronegativ şi $\delta-$ la atomul mai electronegativ (fig. 13).

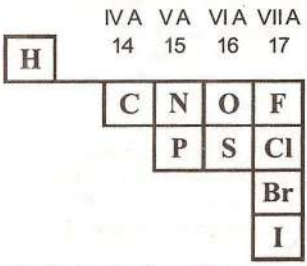


Fig. 11. Poziţia elementelor organogene în tabelul periodic

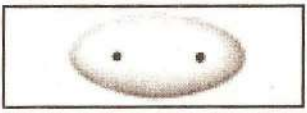


Fig. 12. Legatura covalentă nepolară (orbital molecular simetric)

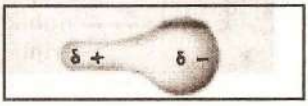
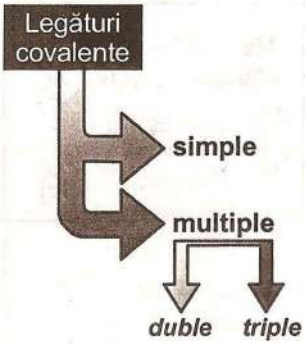


Fig. 13. Legatura covalentă polară (orbital molecular asimetric)

Element	Grupa din tabelul periodic	Numărul legăturilor covalente
H	I A	1
C	IV A	4
N	V A	3
O	VI A	2
S	VI A	2
F	VII A	1
Cl	VII A	1
Br	VII A	1
I	VII A	1

Tabelul 1.2. Numărul legăturilor covalențelor formate de atomii elementelor organogene



Electronegativitatea este o măsură a atracției unui atom față de electronii care formează legătura chimică, în special în legăturile compușilor covalenți. Valorile electronegativităților elementelor au fost calculate de Pauling, pentru elementele organogene ordonându-le în scala următoare:

F > O > Cl > N > Br > S > I > C > H

3,98 ..... 2,55 2,20

În funcție de numărul electronilor puși în comun, a orbitalilor monoelectronici, legăturile covalente se clasifică în:

⇨ **Legătură covalentă simplă** (σ) formată prin **întrepătrunderea axială** a câte unui orbital monoelectronic de la fiecare atom (fig. 14).

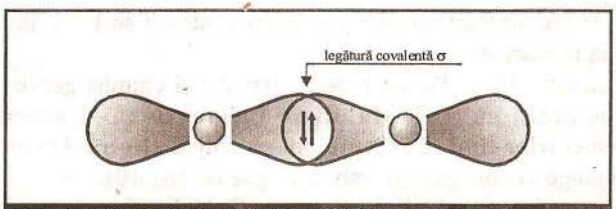


Fig. 14. Formarea legăturii covalente simple s

⇨ **Legătură covalentă dublă** ($\sigma+\pi$) – este formată dintr-o legătură σ și una π; legătura π se formează prin **întrepătrunderea laterală** a câte unui orbital *p* de la fiecare atom.

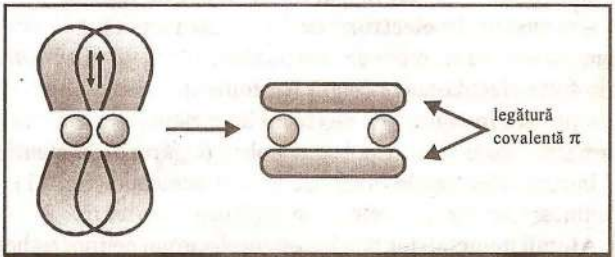
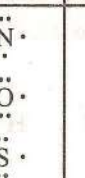
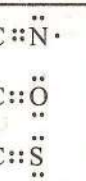


Fig. 15. Formarea legăturii covalente p

⇨ **Legătură covalentă triplă** ($\sigma+2\pi$) – este formată dintr-o legătură σ și 2 legături π; cele două legături π sunt perpendiculare una pe cealaltă.

Numărul covalențelor formate de atomii elementelor organogene sunt prezentate în tabelul 1.2.

În tabelul 1.3. sunt prezentate tipurile legăturilor covalente ale carbonului în compușii organici.

Legătura covalentă	simplă	dublă	triplă
nepolară			
polară			

Tabel 1.3. Tipuri de legături covalente ale carbonului în compuşii organici

Din tabelul 1.3. se observă că numărul legăturilor covalente pe care le formează un atom este egal cu numărul electronilor necesari pentru realizarea structurii stabile: dublet (H) şi octet (celelate elemente).

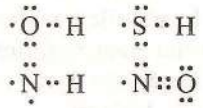
Deci, elementele organogene în compuşii organici prezintă un număr de covalenţe, după cum urmează:

- carbonul – **tetracovalent**
- azotul – **tricovalent**
- oxigenul, sulful – **dicovalente**
- halogenul, hidrogenul – **monocovalente**

Dubletele de electroni (orbitalii cu perechi de electroni)ale atomilor care nu participă la formarea legăturilor covalente se numesc dublete de electroni nepartícipanţi (tabelul 1.4.). Este important de reţinut că prezenţa acestora explică o serie de proprietăţi ale compuşilor organici.

Legătura este slab polară deoarece atât carbonul cât şi hidrogenul au caracter slab electronegativ.

În compuşii organici există şi legături covalente în care nu este implicat carbonul:



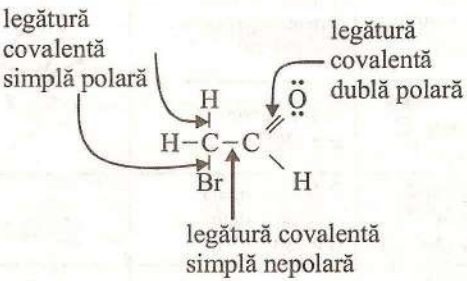
Element	Grupa din tabelul periodic	Numărul de dublete neparticipante
C	IV A	–
N	V A	1
O	VI A	2
S	VI A	2
X	VII A	3

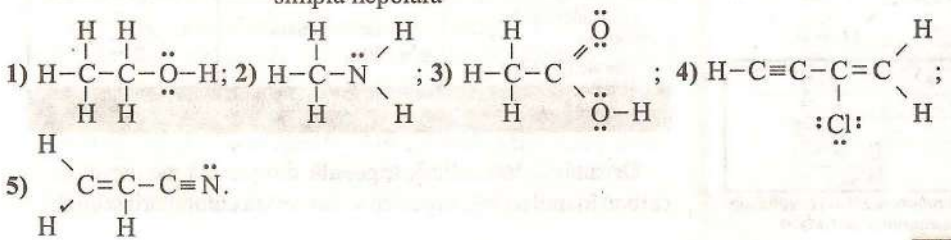
Tabel 1.4. Numărul dubletelor neparticipante ale atomilor elementelor organogene

Couper reprezintă legarea atomilor între ei prin liniuţe de valenţă, reprezentare ce a rămas definitivă în chimie.

Aplicaţii

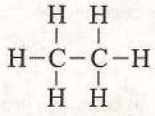
Analizează tipul legăturilor covalente din compuşii de mai jos (despre care vei învăţa în capitolele următoare) după modelul alăturat:



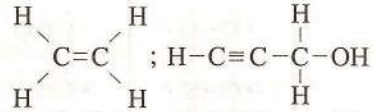


În funcție de caracterul simplu sau multiplu al legăturilor covalente, compușii organici se clasifică în:

compuși saturați
conțin numai legături simple s între atomii de C:



compuși nesaturați
conțin și legături duble sau triple între atomii de C:



Legăturile covalente simple și multiple prezintă o serie de ***caracteristici*** care determină structura chimică și reactivitatea compușilor ce conțin astfel de legături între atomii componenți:

- Legăturile covalente sunt dirijate în spațiu după anumite direcții bine determinate, descriind anumite forme geometrice (**stereochimia moleculei**).
- Legăturile covalente fac între ele **unghiuri** ce prezintă valori constante între aceleași tipuri de legături.
- Atomii legați prin legături covalente sunt situați la distanțe definite și caracteristice – **distanțe interatomice** măsurate în Ångstromi, $1Å = 10^{-10}$ m.
- **Energia de legătură** reprezintă energia degajată la formarea unei legături covalente între doi atomi și dă informații asupra reactivității legăturii respective.

1.2.2. *Stereochimia moleculelor*

Stabilirea poziției relative a atomilor în edificiul molecular constituie obiectul de studiu al stereochimiei. Informațiile referitoare la geometria moleculelor sunt consecința numeroaselor date obținute din determinările experimentale.

Bazele concepției structurii spațiale a moleculelor organice au fost puse de van't Hoff și Le Bel (1874) care au emis ipoteza structurii tetraedrice a atomului de carbon, confirmată ulterior (fig. 16). Astfel ia naștere un capitol important al chimiei organice – **stereochimia.**

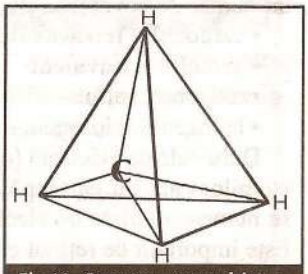
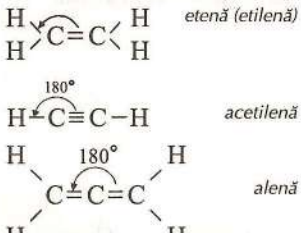
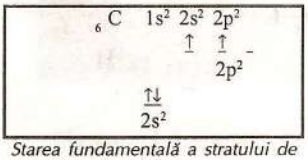


Fig.16. Structura tetraedrică a metanului

Orientarea spațială a legăturilor pe care le formează un atom cu cei din vecinătatea sa reprezintă **configurația** atomului respectiv.





Starea fundamentală a stratului de valență a atomului de carbon

Configurațiile atomilor de carbon sunt prezentate în tabelul 1.5..

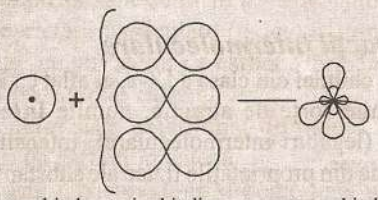
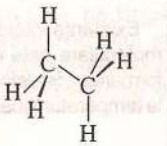
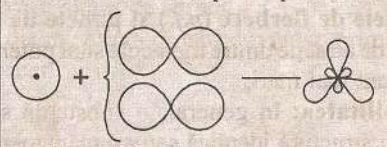
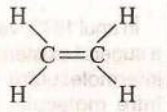
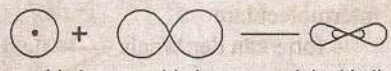
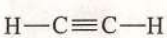
Atomul de C formează ...	Orientarea spațială (configurație)	Reprezentare geometrică
... 4 legături simple **C saturat** (4σ)	Orientare tetraedrică $\alpha = 109°28'$	
... 1 legătură dublă și 2 legături simple **C etilenic** (3σ+1π)	Orientare trigonală $\alpha = 120°$	
... 1 legătură triplă și 1 legătură simplă **C acetilenic** (2σ+2π)	Orientare liniară (coliniară, digonală) $\alpha = 180°$	
... 2 legături duble cumulate **C alenic** (2σ+2π)	Orientare coliniară $\alpha = 180°$	

Tabel 1.5. Configurațiile atomului de carbon în compușii organici

Orientările tetraedrică, trigonală și digonală ale atomilor de carbon în moleculele organice se datorează combinării orbitalilor

puri din stratul de valență al atomilor de carbon; se obțin astfel **orbitali hibrizi.**

În tabelul 1.6. sunt prezentate cele trei tipuri de hibridizare ale carbonului:

Tip de hibridizare	Orbitali s	Orbitali p	Orbitali hibrizi	Orientare	Exemplu
sp^3					
	un orbital s	trei orbitali p	patru orbitali sp^3	tetraedru	etan
sp^2					
	un orbital s	doi orbitali p	trei orbitali sp^2	Planar (Trigonal)	etenă
sp					
	un orbital s	un orbital p	doi orbitali sp	liniar	acetilenă

Tabel 1.6. Tipuri de hibridizare a carbonului

• **Distanța interatomică** sau lungimea legăturii covalente reprezintă suma razelor covalente ale celor doi atomi și se măsoară în Ångstromi, $1Å = 10^{-10}$ m, (tabel 1.7.).

Analizând tabelul alăturat, se observă că lungimile legăturilor dintre carbon și celelalte elemente organogene variază în același sens cu variația razei atomice a atomilor:

C N O F

→ scade raza atomică
→ scade distanța interatomică
→ **carbon – element organogen**

Cl
Br
I

↓ crește raza atomică,
↓ crește distanța interatomică **carbon – element organogen**

Lungimea legăturilor explică, împreună cu alte date, reactivitatea pentru un anumit tip de legătură: cu cât legătura este mai lungă, forța de atracție dintre cei doi atomi este mai mică și legătura se scindează mai ușor. De exemplu, legătura C–Cl se rupe mai greu decât legătura C–Br și aceasta mai greu decât legătura C–I.

• **Energia de legătură** dă informații despre reactivitatea tipului de legătură: cu cât energia de legătură este mai mare, reactivitatea este mai mică, legătura se rupe mai greu; energia de legătură se măsoară în kJ/mol sau kcal/mol (tabel 1.8.)

Dacă se compară cu valorile distanțelor interatomice pentru aceeași legătură, se constată că pentru o valoare mică a distanței, corespunde o valoare mare a energiei de legătură.

Legătura	Distanța Å
C–C	1,54
C–H	1,07
C–N	1,47
C–O	1,43
C–Cl	1,77
C–Br	1,94
C–I	2,14
C=C	1,33
C=N	1,30
C=O	1,22
C≡C	1,20
C≡N	1,16

Tabel 1.7. Distanțe interatomice ale unor legături covalente

Legătura	Energia kj/mol
C–C	347
C–H	415
C–N	305
C–O	359
C–Cl	328
C–Br	276
C=C	610
C=N	615
C=O	748
C≡C	832
C≡N	890

Tabel 1.8. Valorile energiilor de legătură pentru legături covalente

Energiile legăturilor între doi atomi de carbon variază în felul următor:

$$\underset{\sigma+2\pi}{C\equiv C} > \underset{\sigma+\pi}{C=C} > \underset{\sigma}{C-C}$$

Din valorile energiilor de legătură se deduce că legăturile cele mai întâlnite în compușii organici (C–C și C–H) sunt **foarte stabile.**

Existența interacțiilor intermoleculare este dovedită de formarea cristalelor moleculare la temperatură joasă.

În anul 1873, van der Waals a sugerat existența unor forțe intermoleculare de atracție între molecule. Explicarea forțelor dintre moleculele nepolare a fost dată prima dată de Fritz London, în 1930.

1.2.3. *Interacții intermoleculare*

În studiul chimiei din clasa a IX-a, ai aflat că între molecule există anumite forțe de atracție, numite **interacții intermoleculare** (legături intermoleculare). Intensitatea acestora explică o serie din proprietățile fizice ale substanțelor cu molecule nepolare și polare:

⇨ **punctele de fierbere (*p.f.*) și puncte de topire (*p.t.*):** dacă forțele de atracție dintre molecule sunt puternice, valorile *p.f.* și *p.t.* sunt mai mari;

⇨ **solubilitatea:** în general, o substanță se dizolvă în substanțe cu structură identică sau asemănătoare cu aceasta; moleculele polare se dizolvă în solvenți polari, cele nepolare în solvenți nepolari.

Legături intermoleculare
- forțe van der Waals — de dispersie, dipol–dipol
- legături de hidrogen

Tăria legăturilor crește în ordinea: **(1) < (2) < (3)**

Forțe de dispersie (1)

- sunt forțe de atracție slabe și se manifestă între molecule nepolare și polare; odată cu creșterea masei moleculare, devin mai puternice;
- *p.t.* și *p.f.* au valori foarte mici
- solubilitatea în apă a acestor molecule este foarte redusă (practic insolubile).

Forțe dipol–dipol (2)

- se manifestă între molecule polare (dipoli) fig. 17; sunt forțe de natură electrostatică, dar mai slabe decât legăturile ionice;
- cu cât moleculele sunt mai polare, forțele dipol–dipol sunt mai puternice;
- *p.t.* și *p.f.* au valori mai mari (în funcție de polaritatea moleculei) decât ale moleculelor cu forțe de dispersie;
- o parte din compușii ale căror molecule sunt atrase prin forțe dipol - dipol sunt solubili în apă

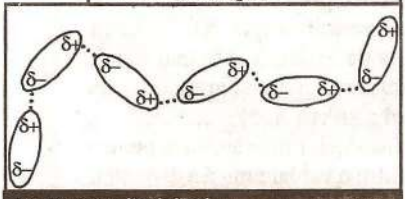


Fig. 17 Forțe dipol-dipol

Legături de hidrogen (3)

- se formează între moleculele puternic polare care conțin atomi de hidrogen și un element puternic electronegativ cu volum mic (F, O, N); sunt de natură electrostatică (dar mai slabe decât legăturile ionice);
- tăria legăturii de hidrogen scade cu scăderea electronegativității atomului : F > O > N;
- au *p.t.* și *p.f.* anormal de ridicate față de celelalte molecule, din cauza asocierilor moleculare.

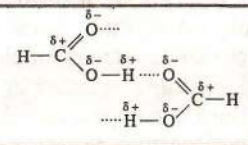


Fig. 18 Legături de hidrogen între moleculele de acid metanoic

1.2.4. *Lanțuri de atomi de carbon (catene)*

Pe lângă proprietățile specifice, determinate de legătura covalentă, structura chimică este determinată și de **proprietățile particulare ale atomului de carbon.**

Numărul impresionant de mare al compușilor organici se datorează proprietății particulare (unice) a atomului de carbon de a se uni cu alți atomi de carbon, formând **lanțuri** de atomi de carbon, numite **catene.**

Tipul catenelor este determinat de modul în care sunt dispuși atomii de carbon în catenă.

Carbonul este **tetracovalent** și poate lega un atom, doi, trei sau alți patru atomi de carbon.

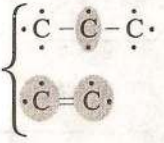
Astfel, se disting atomi de carbon: nular, primar, secundar, terțiar, cuaternar.

Couper (1858) semnalează pentru prima dată, pe lângă tetravalența carbonului și proprietatea atomilor de carbon de a se lega între ei, formând catene.

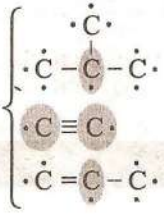
Carbon nular – nu formează nici o legătură cu alt atom de carbon

Carbon primar – formează o legătură cu alt atom de carbon

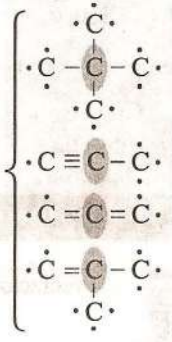
Carbon secundar – formează două legături cu alți atomi de carbon

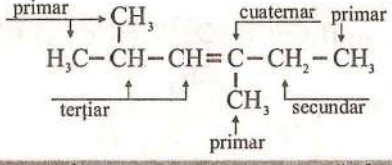


Carbon terțiar – formează trei legături cu alți atomi de carbon



Carbon cuaternar – își completează toate covalențele cu atomi de carbon





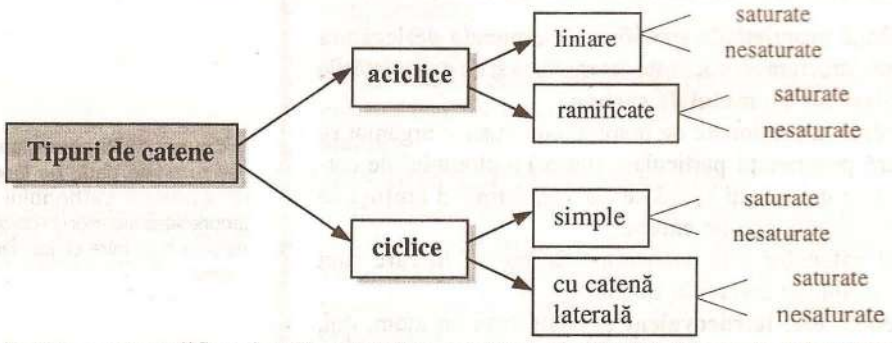
ACTIVITATE INDIVIDUALĂ 4

Identifică natura atomilor de carbon (nular, primar, secundar, terțiar, cuaternar) din următorii compuși:

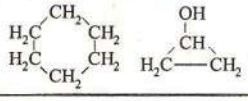
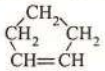
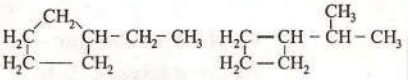
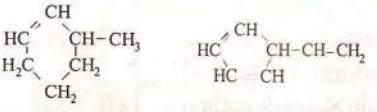
a) $H_3C-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{CH_3}{|}}{C}-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH=CH_2$; b) $H-C\equiv C-\underset{\underset{Cl}{|}}{\overset{CH_3}{|}}{C}-CH_2-OH$; c) $H_3C-C(=O)-OH$

Atomii de carbon se pot lega între ei (în număr foarte mare) formând lanțuri de atomi de carbon, numite **catene. Catenele constituie, de fapt, scheletul compusului pe care îl reprezintă.**

Astfel, compușii organici pot forma următoarele tipuri de catene:



Pentru a exemplifica tipurile catenelor, conform clasificării făcute, în tabelul 1.9. sunt prezentate formulele unor compuși organici:

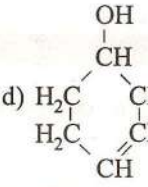
Catene	Saturate	Nesaturate
Liniare	$H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ $H_3C-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-CH_2-CH_3$	$H_2C=CH-CH_2-CH_2-CH_3$ $H_3C-C\equiv C-CH_2-CH_3$
Ramificate	$H_3C-CH(CH_3)-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}(CH_3)-CH_3$	$H_2C=C(CH_3)-CH_2$
Ciclice		
Ciclice cu catenă laterală		

Tabelul 1.9. Tipuri de catene

Aplicații

Precizează tipul catenei prezente în compușii următori:

a) $H_3C-CH_2-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH_2}-CH_2$; b) $H_3C-CH=\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}-CH_2-CH_3$; c) $H_2C=\underset{\underset{Cl}{|}}{C}-CH=CH_2$;

d)  ; e) $H_2C(-CH_2-)CH-CH=CH_2$

Din modul de legare a atomilor elementelor organogene se poate observa că diversitatea structurală a moleculelor organice este complexă, implicând multe aspecte.

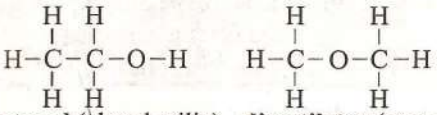
Studiul structurii compușilor organici a constituit o preocupare importantă a chimiștilor.

Astfel, Butlerov formulează în 1861 **teoria structurii** chimice, în care precizează că structura unei substanțe organice se poate determina cunoscând proprietățile acesteia și, invers, cunoscând structura compusului organic, se pot prevedea proprietățile acestuia. Enunțarea teoriei structurii

chimice în forma clară și generală prezentată de Butlerov a constituit un pas important pentru dezvoltarea ulterioară a chimiei organice.

Deci, un anumit aranjament al atomilor componenți într-o moleculă creează un anumit tip de interacții care determină proprietăți fizice și chimice bine definite; orice modificare adusă succesiunii atomilor în moleculă determină alte proprietăți.

De exemplu, pentru formula moleculară C_2H_6O atomii componenți se pot lega în două moduri, generând două structuri:



etanol (alcool etilic) **dimetileter** (eter metilic)

Etanolul și dimetileterul sunt **izomeri** (fig. 19).

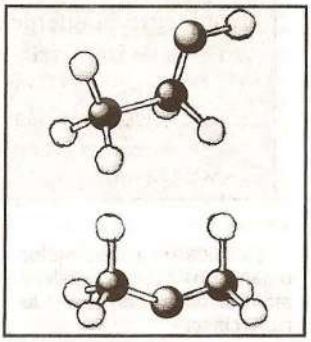


Fig. 19. Modele structurale pentru alcool etilic și dimetileter

Ce utilizări au aceste două substanțe în viața cotidiană ?

Izomerii sunt compuși organici cu aceeași formulă moleculară, dar cu structuri diferite; structurile izomerilor fiind diferite, și proprietățile fizico-chimice ale acestora sunt diferite. Berzelius (1834) propune denumirea de **izomerie** pentru acest fenomen și de **izomeri** pentru substanțele respective.

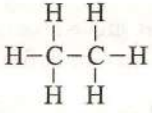
Fenomenul izomeriei a fost sesizat prima dată de J. von Liebig (1823), care a constatat că cianatul de argint (AgOCN) și fulminatul de argint au aceeași compoziție moleculară, dar proprietăți diferite. În 1826, F. Wöhler constată același fapt pentru uree și cianat de amoniu.

Formulele structurale utilizate pentru reprezentarea unei structuri chimice sunt de mai multe feluri, în funcție de complexitatea moleculei respective și de necesitatea punerii în evidență a anumitor particularități structurale. Se utilizează frecvent:

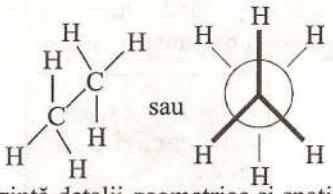
- **formule plane** (raționale) – nu redau aranjarea atomilor în spațiu (sunt cele mai utilizate):

$$H_3C-CH_3$$

- **formule de proiecție** – redau în plan imaginea spațială a moleculei:



- **formule de conformație** – indică aranjamentul geometric rezultat prin rotirea atomilor în jurul legăturilor simple:



- **modele structurale** – prezintă detalii geometrice și spațiale ale moleculei:

Reprezentarea izomerilor utilizează un fel de formulă sau altul, în funcție de tipul de izomerie precizat.

După modul în care se pot pune în evidență deosebirile dintre izomeri, fenomenul izometriei cuprinde două mari grupe:

Izomeria de structură

Izomerii ale căror molecule au atomii legați în diferite aranjamente.

Tipuri de **izometrie de structură**:

- izomerie de catenă
- izomerie de poziție
- izomerie de funcțiune
- tautomerie

Stereoizomeria

Izomerii ale căror molecule au atomii legați în același aranjament; ei diferă prin dispoziția relativă a legăturilor în spațiu, fără modificarea naturii acestei legături.

Tipuri de **stereoizomerie**:

- izomerie geometrică
- izomerie optică.

Clasificarea substanțelor organice în funcție de scheletul atomilor de carbon cuprinde patru clase:

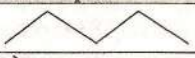
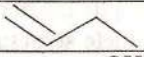
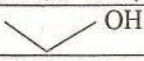
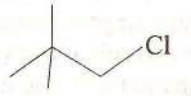
compuși alifatici: compuși cu catenă aciclică liniară sau ramificată, conținând legături simple, duble, triple;

compuși ciclici: compuși cu catenă ciclică, cu legături simple și multiple;

compuși aromatici: compuși ce conțin unul sau mai multe inele aromatice (⬡);

compuși heterociclici: compuși care includ în nucleul lor, pe lângă atomi de carbon, și alți atomi (N, O, S).

Reprezentarea simplificată a formulelor plane ale compușilor organici elimină atomii de carbon și hidrogen din scrierea acestora:

Formulă plană	Reprezentare simplificată
$H_3C - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$	
$H_2C = CH - CH_2 - CH_3$	
$H_3C - CH_2 - OH$	
$H_3C-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle \vert}{\underset{\displaystyle \vert}{C}}}}-CH_2-Cl$	

1.3. Clasificarea compușilor organici

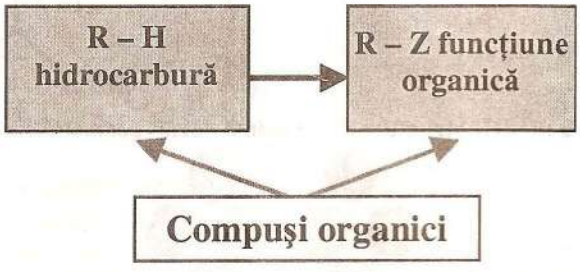
Diversitatea și numărul foarte mare al compușilor organici a impus necesitatea clasificării acestora.

Clasificarea substanțelor organice este determinată chiar de definiția chimiei organice.

Astfel compușii organici sunt:

- **hidrocarburi** – compuși ai carbonului cu hidrogenul;
- **derivați ai hidrocarburilor (R–Z)** – compuși ce conțin un **rest de hidrocarbură** și o **grupă funcțională** (R = rest de hidrocarbură; Z = funcțiune organică); moleculele care conțin grupe funcționale se numesc **funcțiuni organice.**

Grupa funcțională este formată dintr-un atom sau un grup de atomi care substituie (real sau imaginar) atomi de hidrogen din hidrocarburi.



Funcțiuni organice:

- **simple** (dacă în moleculă se află un singur tip de grupă funcțională)
- **mixte** (dacă molecula conține mai multe tipuri de grupe funcționale)

Clasa de compuşi organici	Grupa funcţională	Prefix sau sufix folosit pentru denumire
Compuşi halogenaţi	Halogen (F, Cl, Br, I)	**halogeno-** (prefix)
Compuşi hidroxilici (alcooli, fenoli)	– OH (hidroxi)	**-ol** (sufix)
Eteri	– O – R	**alcoxi** – (prefix)
Nitroderivaţi	$-NO_2$	**nitro** – (prefix)
Amine	$-NH_2$	**-amină** (sufix) **amino-** (prefix)
Aldehide	$-C(=O)H$	**-al** (sufix)
Cetone	$-C(=O)R$	**-onă** (sufix)
Acizi carboxilici	$-C(=O)OH$	Acid **-oic** (sufix)
Cloruri de acizi (cloruri acide)	$-C(=O)Cl$	Clorură de **-oil** (sufix)
Esteri	$-C(=O)O-R$	**-oat** (sufix)
Amide	$-C(=O)NH_2$	**-amidă** (sufix)
Anhidride	$-C(=O)-O-C(=O)-$	Anhidridă **-oică** (sufix)
Nitrili	$-C \equiv N$	**-nitril** (sufix)

Tabel 1.10 Principalele funcţiuni organice simple

La acest tabel vei putea apela atunci când, pe parcursul studiului chimiei organice, vei întâlni noi clase de compuşi.

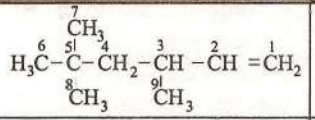
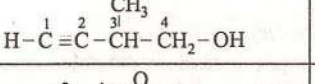
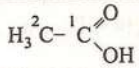
Termenii unei clase de compuşi organici care au aceeaşi funcţiune formează **o serie omoloagă;** fiecare termen al seriei diferă de cel dinaintea lui şi de cel care urmează printr-o grupă metilen ($-CH_2-$).

Stabilirea structurii unui compus organic se realizează folosind atât metode chimice (analiza funcţională calitativă şi cantitativă care stabileşte prin reacţii specifice natura şi numărul grupelor funcţionale din moleculă), cât şi metode fizice.

Metodele fizice utilizate în ultimele decenii sunt foarte rapide şi mult mai exacte; acestea oferă numeroase informaţii structurale ale compusului utilizând cantităţi foarte mici de substanţă ($10^{-2} - 10^{-3}$g). În general, metodele fizice studiază comportarea moleculelor organice faţă de acţiunea unor agenţi fizici: radiaţii electromagnetice, câmpuri magnetice, căldură, lumină polarizată; din datele obţinute se desprind concluzii despre structura compusului studiat. De exemplu, spectrometrul IR şi spectrometrul RMN sunt numai două din posibilităţile de studiu al compuşilor organici prin metode fizice.

Soluţiile activităţilor individuale

Activitatea individuală 4

Compusul	Carbon				
	Nular	Primar	Secundar	Terţiar	Cuaternar
		6, 7, 8, 9	1, 4	2, 3	5
		4, 5	–	1, 3	2
		1, 2			

Soluţii – aplicaţii: **pag. 24** a) liniară; b) ramificată nesaturată; c) liniară nesaturată; d) ciclică nesaturată; e) ciclică cu catenă laterală nesaturată (mixtă).

EVALUARE Compoziția și structura compușilor organici 1

După parcurgerea acestui capitol, trebuie să ai competențele necesare pentru rezolvarea testului de evaluare și pentru utilizarea cunoștințelor acumulate în capitolele următoare; în acest scop învață conținuturile esențiale prezentate la începutul capitolului, astfel încât:

- ♦ să exprimi prin cuvinte proprii sensul unor noțiuni: analiză elementară, hidrocarbură, structura chimică a unei molecule, izomerie, grupă funcțională, serie omoloagă;
- ♦ să modelezi formarea legăturilor covalente între atomii elementelor organogene;
- ♦ să recunoști geometria moleculelor în funcție de natura legăturii covalente (simple sau multiple);
- ♦ să diferențiezi între tipurile de catene;
- ♦ să recunoști modul de legare a atomilor de carbon (nular, primar, secundar, terțiar, cuaternar);
- ♦ să efectuezi calcule referitoare la stabilirea formulei procentuale, brute și moleculare;
- *♦ să efectuezi activitățile experimentale pentru identificarea elementelor organogene;
- *♦ să notezi observațiile în tabelul activității experimentale;
- *♦ să interpretezi rezultatele.

APLICAȚII

1. Indică prin sarcini parțiale, $\delta+$ și $\delta-$, polaritatea următoarelor legături:

a) $\cdot\dot{\underset{\cdot}{C}}-Cl$; b) $\cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}-H$; c) $\cdot\ddot{N}=\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}$; d) $\cdot\dot{C}=\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}$; e) $\cdot\dot{C}=\ddot{N}$; f) $\cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{S}}-H$

2. Identifică structura substanței care are formula moleculară C_7H_{16} și care conține un atom de carbon cuaternar, un atom de carbon terțiar și cinci atomi de carbon primari.

3. Calculează formula procentuală a:

a) aspirinei: $C_9H_8O_4$; b) vitaminei A: $C_{20}H_{30}O$.

4. a) Determină formula brută a glucozei, componentă a zahărului, a cărei formulă procentuală este: 40,00% C, 6,67% H și 53,33% O.

b) Masa molară a glucozei este 180 g/mol; care este formula sa moleculară?

5. a) Testosteronul, un hormon masculin, are compoziția procentuală 79,12% C, 9,79% H și 11,10% O. Determină formula sa brută.

b) Dacă testosteronul are în moleculă doi atomi de oxigen, care este formula sa moleculară?

6. Aspartamul, un îndulcitor artificial, are formula moleculară $C_{14}H_{18}N_2O_5$. Calculează raportul de masă în care se combină elementele C : H : N : O.

7. Materialul numit „vinilin" este un polimer al compusului organic clorură de vinil C_2H_3Cl (H_2C=CHCl). Calculează procentul de clor conținut în această masă plastică.

8. Trinitrotoluenul, TNT, este un exploziv puternic care are compoziția procentuală 37,01% C, 2,22% H, 18,50%N și 42,26% O (explozia se datorează conținutului ridicat de oxigen). Calculează:

a) formula brută; b) formula moleculară, dacă sunt 6 atomi de oxigen/mol;

c) masa moleculară.

9. Calculează formulele procentuale ale următoarelor substanțe naturale:

a) nicotina, cu formula moleculară $C_{10}H_{14}N_2$;

b) licopina, colorantul din pătlăgelele roșii, cu formula moleculară $C_{40}H_{56}$.

10. Ciclopropanul, o substanță utilizată ca anestezic general, conține două elemente organogene. Când se supune combustiei complete 1,00 g ciclopropan, se formează 3,14 g CO_2 și 1,29 g H_2O. Determină formula moleculară a ciclopropanului, dacă d_{aer}=1,4532.

11. Cafeina, principiul stimulativ din cafea, ceai și ciocolată, conține 49,48% C, 5,15% H, 28,87% N și 16,49% O, iar masa moleculară este 194. Determină formula moleculară a cafeinei.

12. Care dintre următoarele grupe de compuși conține trei termeni ai aceleeași serii omoloage:

A) $CH_3 - CH_2 - CH_2 - OH$, $CH_3 - CH_2 - O - CH_3$, $H_3C - O - CH_2 - CH_3$;
B) C_3H_8, C_4H_8, C_5H_8; C) CH_3OH, $CH_3 - O - CH_3$; $H_3C - CH_2 - O - CH_3$;
D) C_2H_2, C_4H_4, C_6H_6; E) $H_2C = O$, $H_3C - CH = O$, $H_3C - CH_2 - CH = O$.

13. Izomerii au aceeaşi:
a) formulă structurală; b) grupă funcţională; c) formula moleculară;
d) compoziţie procentuală; e) formulă brută.

14. Care dintre grupele notate la exerciţiul 12 au aceeaşi formă brută?

15. În suflătorul oxiacetilenic este utilizată o hidrocarbură, acetilena.
a) Determină formula brută a acetilenei dacă în compoziţia sa la 60 g C revin 5 g H.
b) Dacă densitatea faţă de aer a acetilenei, d_{aer} este 0,9, determină formula moleculară a acesteia. Propune o structură pentru formula moleculară a acetilenei.

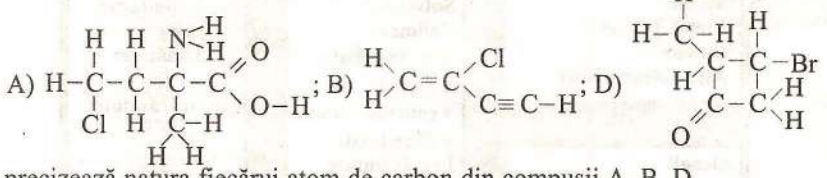
16. Acidul tereftalic este o materie primă importantă pentru obţinerea fibrelor sintetice de tip terom. Determină formula moleculară a acestui compus, dacă are raportul de masă C : H : O = 12 : 0,75 : 8 şi conţine în moleculă 4 atomi de oxigen.

17. Zaharina, un îndulcitor folosit de diabetici şi supraponderali, a fost descoperită în 1879 (de către Ira Remsen), într-o epocă când chimiştii gustau fiecare produs nou sintetizat. O probă de 7,32 g zaharină formează prin combustie: 12,32 g CO_2, 1,8 g H_2O, 0,448 L N_2 (condiţii normale) şi 2,56g SO_2. Determină formula moleculară a zaharinei, dacă densitatea vaporilor săi în raport cu aerul este 6,33.

TEST DE EVALUARE

1. Exprimă prin cuvinte proprii (sau să dai propria definiţie) sensul noţiunilor: analiză elementară, hidrocarbură, grupă funcţională, izomerie, catenă.

2. Se consideră compuşii organici cu formulele de proiecţie:



a) precizează natura fiecărui atom de carbon din compuşii A, B, D.

b) analizează tipul legăturilor covalente şi completează tabelul:

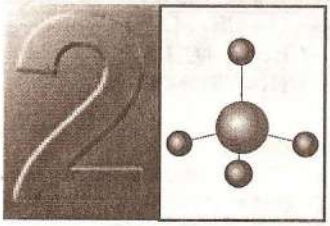
Legături covalente	Nepolare	Polare
Simple		
Duble		
Triple		

c) precizează tipul catenei corespunzătoare compuşilor A, B, D.

3. Explică geometria moleculei şi valorile unghiurilor dintre valenţele atomilor de carbon (cu ceilalţi atomi vecini din moleculă) pentru compusul B) de la exerciţiul precedent.

4. Vitamina C are compoziţia procentuală 40,92% C, 4,58% H şi 54,50% O (% de masă). Determină:
a) formula brută; b) formula moleculară, dacă vitamina C conţine în molecula sa 6 atomi de carbon, precizând dacă este hidrocarbură sau un compus cu grupă funcţională; c) masa molară a vitaminei C.

5. O cantitate de 5,6 g hidrocarbură introdusă într-o sferă cu volumul de 2 L, la temperatura de 27° C, exercită o presiune de 2,46 atm. Dacă prin combustia aceleiaşi cantităţi de hidrocarbură se formează 8,80 g CO_2, determină formula moleculară a acesteia. Propune o formulă de proiecţie pentru hidrocarbura găsită.

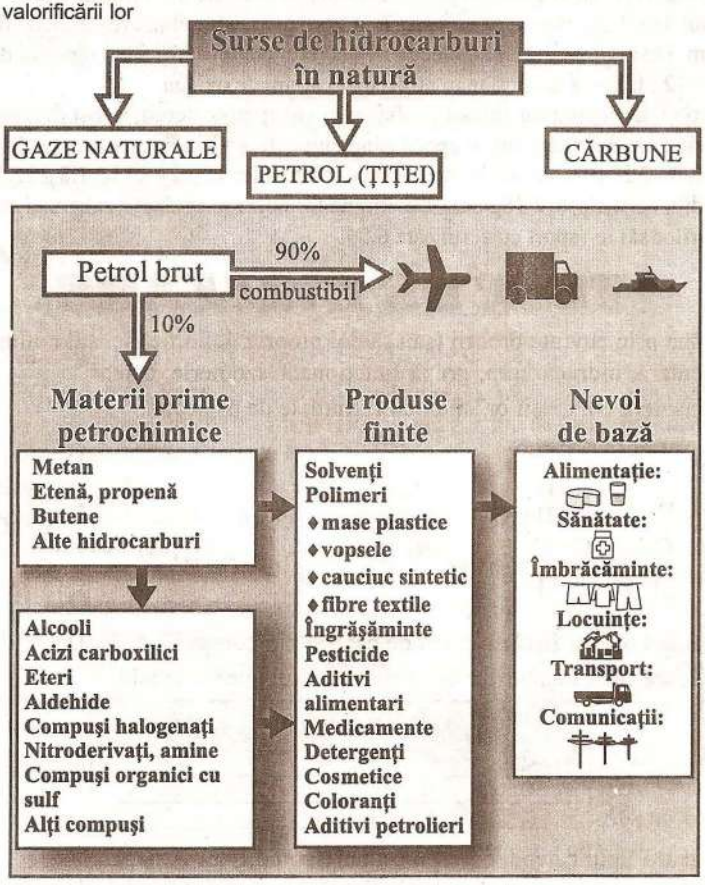


HIDROCARBURI

Conținuturi
- ✓ ALCANI
- ✓ ALCHENE
- ✓ ALCADIENE
- ✓ ALCHINE
- ✓ ARENE

Petrochimia = transformările chimice ale hidrocarburilor existente în țiței și gaze naturale, în scopul valorificării lor superioare.

*Combinațiile carbonului cu hidrogenul se numesc **hidrocarburi**.*



Gazele naturale și petrolul s-au format prin descompunerea plantelor și viețuitoarelor care au trăit în mările nu foarte adânci, cu milioane de ani în urmă. După moarte, ele s-au depus pe fundul mării și au fost acoperite treptat de straturi de nisip, mâl și pietre. Această „îngropare" a determinat descompunerea acestor plante și viețuitoare la **presiune și temperatură înaltă.**

Gazul natural, țițeiul, și alți produși obținuți în urma descompunerii au fost apoi absorbiți de rocile poroase, precum calcarul (fig.1.). De aceea, **țițeiul** se mai numește și **petrol** (din limba greacă *petra* = rocă și *oleum* = ulei). Întrucât este necesară o perioadă foarte lungă de timp pentru a se forma, gazul natural și petrolul sunt resurse epuizabile. Se consideră că rezervele de petrol și gaze naturale mai ajung planetei aproximativ 50 de ani. Ce surse de energie crezi că se vor putea utiliza în locul acestora? Documentează-te!

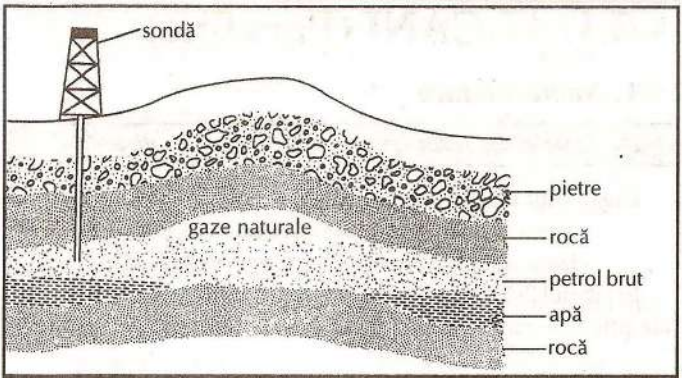
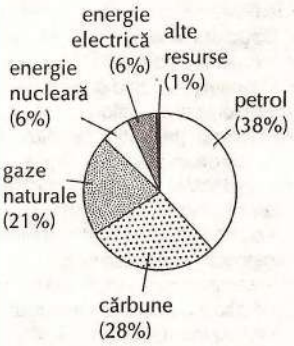
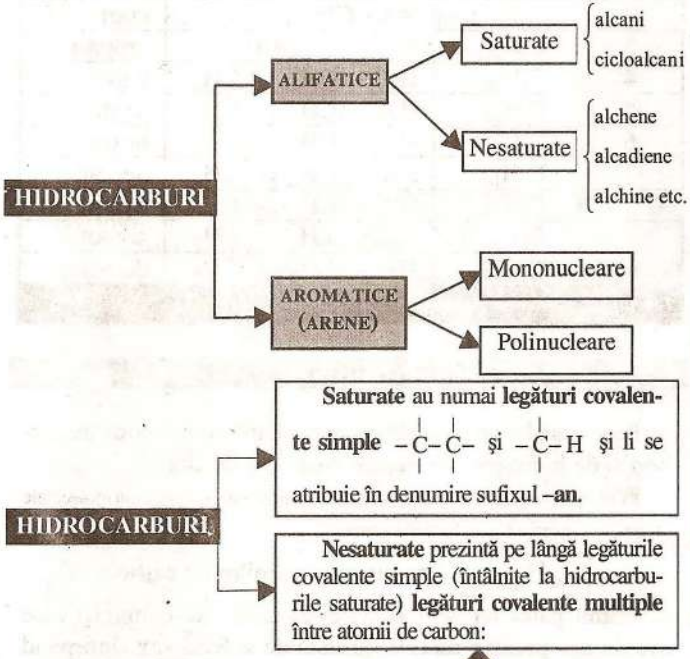


Fig. 1. Gazul natural și petrolul brut apar în spațiile dintre straturi și roci



Utilizarea resurselor energetice pe glob la sfârșitul secolului al XX-lea

Numărul mare și diversitatea hidrocarburilor a determinat clasificarea acestora:



Compuși alifatici (lb. greacă *aleiphatos* = grăsime) = compuși care, asemănător grăsimilor, sunt insolubili în apă și au densitatea mai mică decât a apei (plutesc pe apă).

Compuși aromatici = compuși cu nuclee benzenice care au un miros caracteristic, aromatic, pătrunzător.

Cicloalcanii sunt introduși *impropriu* în categoria hidrocarburilor alifatice.

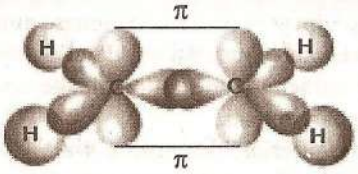
HIDROCARBURI

Saturate au numai **legături covalente simple** $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$ și $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-H$ și li se atribuie în denumire sufixul **-an.**

Nesaturate prezintă pe lângă legăturile covalente simple (întâlnite la hidrocarburile saturate) **legături covalente multiple** între atomii de carbon:

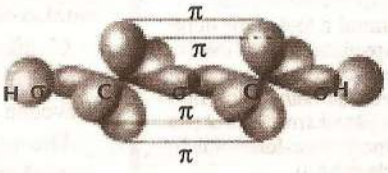
legătură covalentă dublă nepolară; denumirea utilizează sufixul - **enă**

$\rangle C=C\langle$



legătură covalentă triplă nepolară; denumirea utilizează sufixul - **ină**

$-C\equiv C-$



2.1. ALCANI (Parafine)

Conținuturi
- ✓ Nomenclatura alcanilor. Reguli IUPAC.
- ✓ Structura alcanilor.
- ✓ Izomeria de catenă la alcani.
- ✓ Proprietățile fizice și rolul fiziologic al alcanilor.
- ✓ Distilarea primară a petrolului – sursă de alcani.
- ✓ Principalele proprietăți chimice ale alcanilor:
  - combustia (combustibil; putere calorică; cifră octanică);
  - izomerizarea;
  - cracarea și dehidrogenarea;
  - halogenarea;
  - nitrarea*.
- ✓ Chimizarea metanului.

2.1.1. *Nomenclatură*

Hidrocarburile ***saturate, aciclice*** *se numesc* ***alcani.***

După tipul catenei, alcanii sunt:

- **normal alcani (parafine)** – cu catenă liniară (***n***-alcani)
- **izoalcani (izoparafine)** – cu catenă ramificată (***i***-alcani).

În tabelul 2.1 sunt prezentate formulele moleculare și plane ale primilor zece *n*-alcani și denumirile acestora.

Nr. atomi C	Formula moleculară	Formula plană	Denumirea alcanului
1	CH_4	CH_4	metan
2	C_2H_6	H_3C-CH_3	etan
3	C_3H_8	$H_3C-CH_2-CH_3$	propan
4	C_4H_{10}	$H_3C-(CH_2)_2-CH_3$	butan
5	C_5H_{12}	$H_3C-(CH_2)_3-CH_3$	pentan
6	C_6H_{14}	$H_3C-(CH_2)_4-CH_3$	hexan
7	C_7H_{16}	$H_3C-(CH_2)_5-CH_3$	heptan
8	C_8H_{18}	$H_3C-(CH_2)_6-CH_3$	octan
9	C_9H_{20}	$H_3C-(CH_2)_7-CH_3$	nonan
10	$C_{10}H_{22}$	$H_3C-(CH_2)_8-CH_3$	decan

Tabelul 2.1. Formulele și denumirile primilor zece alcani

alc = met, et, prop.
- an = sufixul pentru hidrocarburi saturate

După o nomenclatură mai veche, alcanii se mai numesc **parafine,** termen care exprimă reactivitatea scăzută a acestor hidrocarburi.

Știai că...?

... propanul este hidrocarbura de bază care intră în compoziția gazului utilizat în butelii în zonele care nu dispun de gaz metan.

... butanul este combustibilul utilizat în brichete și în unele lanterne.

Metanul a fost numit după grupa metil din alcoolul metilic, care este o combinație a cuvintelor grecești *methy* = vin și *hyle* = lemn (alcoolul metilic se obține prin încălzirea lemnului în absența aerului).

Activitate individuală 1

Poți să stabilești o legătură între numărul atomilor de carbon și de hidrogen din fiecare moleculă de alcan?

Rs Legătura dintre numărul atomilor de carbon și de hidrogen din moleculele alcanilor se exprimă prin formula generală:

$\boxed{C_nH_{2n+2}}$, n = numărul atomilor de carbon.

Primii patru termeni ai seriei alcanilor au denumiri care provin din **prefixe uzuale,** urmate de sufixul **-an.** Începând cu pentanul, alcanii cu catene liniare sunt denumiți sistematic, utilizând **prefixele ce indică numărul (în limba greacă) de atomi de C** din moleculă.

Hidrocarburile din tabelul 2.1. sunt aranjate astfel încât termenul următor diferă de cel precedent printr-o **grupă** $-CH_2-$ (metilen). Astfel de compuși fac parte dintr-o **serie omoloagă,** iar compușii din aceeași serie se numesc **omologi.**

Omologii, în general, au proprietăți similare. Cunoscând „chimia" unuia dintre termenii unei serii omoloage, se poate prevedea „chimia" omologilor săi.

Din cele prezentate anterior, denumirea *n*-alcanilor nu creează probleme deosebite. Pentru alcanii cu catenă ramificată

este însă imposibil să fie găsit prefixul potrivit, întrucât numărul şi tipul grupelor alchil determină structuri foarte variate.

Necesitatea sistematizării denumirii compuşilor organici a fost recunoscută de mult timp în istoria chimiei organice.

Sistemul internaţional de nomenclatură pentru sistematizarea denumirii compuşilor organici (care corelează numele compuşilor organici cu structura lor) este cunoscut sub denumirea IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry).

Înţelegerea modului în care se denumesc *izo*alcanii presupune cunoaşterea structurilor şi denumirilor **grupelor (radicalilor) alchil.**

În general, grupele alchil monovalente se formează prin îndepărtarea formală a unui atom de hidrogen din molecula unui alcan sau izoalcan.

Denumirea grupelor alchil monovalente se obţine prin înlocuirea sufixului **-an** din denumirea alcanului cu sufixul **-il**.

În tabelul 2.2. sunt reprezentate formulele şi denumirile grupelor alchil ce derivă de la alcanii inferiori, întâlniţi frecvent.

Denumirea **etanului** provine din cuvântul grecesc *aithein* = a aprinde. Etanul este inflamabil.

Propanul are denumirea derivată de la acidul cu trei atomi de C (acid propionic) care este o combinaţie dintre cuvintele greceşti *proto* = primul şi *pion* = grăsime (acidul propionic este primul acid cu proprietăţi asemănătoare acizilor graşi, dar nu se găseşte în grăsimi).

Butanul este numit după acidul butiric, componentul odorizant al untului rânced (din latină *butuyrum* = unt).

Chimistul francez **Charles Gerhardt** (1816–1856) a demonstrat în 1845 că omologii unei serii au proprietăţi asemănătoare.

Alcan	Alchil
C_nH_{2n+2}	$\cdot C_nH_{2n+1}$

Denumirea alcanului	Formula plană a alcanului	Formula grupei alchil	Denumirea grupei alchil
metan	CH_4	$-CH_3$	metil
etan	H_3C-CH_3	H_3C-CH_2-	etil
propan	$H_3C-CH_2-CH_3$	$H_3C-CH_2-CH_2-$	propil
		$H_3C-\underset{\vert}{C}H-CH_3$	Sec-propil (izopropil)
butan	$H_3C-CH_2-CH_2-CH_3$	$H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-$	n-butil
		$H_3C-\underset{\vert}{C}H-CH_2-CH_3$	sec-butil
izobutan	$H_3C-\underset{\vert}{\overset{\vert}{C}}H-CH_3$ CH_3	$H_3C-\underset{\vert}{\overset{\vert}{C}}H-CH_2-$ CH_3	izobutil
		$H_3C-\underset{\vert}{\overset{\vert}{C}}-CH_3$ CH_3	terţ-butil

Tabelul 2.2. Grupe alchil şi denumirile lor

ACTIVITATE INDIVIDUALĂ 2

Analizează natura atomilor de carbon din grupele alchil din tabelul 2.2. Ce relaţie se poate stabili între numele radicalilor alchil şi atomul de carbon de la care s-a îndepărtat atomul de hidrogen?

R: Grupele alchil obţinute prin îndepărtarea atomilor de hidrogen de la C_{sec} şi $C_{terţiar}$ au în denumirea lor prefixul **sec-**, respectiv **terţ-**.

Dacă se îndepărtează mai mulți atomi de hidrogen din molecula unui alcan se obțin și alte grupe (radicali) ale căror denumiri se formează cu ajutorul sufixelor prezentate în tabelul 2.3.

Numărul atomilor de hidrogen îndepărtat	Grupa (radicalul) obținut	Sufixul
1H	Monovalent	**-il**
2H	Divalent	**-ilen** sau **-iliden**
3H	Trivalent	**-in**

Tabelul 2.3. Sufixele utilizate pentru grupe (radicali) alchil

Aplicații

1) Scrie formulele plane și denumirile radicalilor ce derivă de la metan.

2) De la etan se pot scrie doi radicali divalenți:

etilen $-H_2C-CH_2-$ etiliden $H_3C-\overset{|}{C}H-$

Ce concluzie desprinzi în legătură cu utilizarea sufixelor în denumirile celor două grupe.

R: 1) metilen $-\overset{|}{C}H_2$ metin $-\overset{|}{\underset{|}{C}}H$

2) Sufixul: – **ilen,** dacă atomii de hidrogen sunt îndepărtați de la atomi de carbon diferiți.
– **iliden,** dacă se îndepărtează atomii de hidrogen de la același atom de carbon.

Reguli pentru denumirea sistematică a alcanilor

Pentru denumirea corectă IUPAC a alcanilor, trebuie respectate anumite reguli:

➢ **Se numerotează și se denumește catena liniară cea mai lungă.**

Indică numărul atomilor de carbon – hexan; -an – *Sufixul arată că molecula este alcan*

$\overset{1}{C}H_3-\overset{2}{C}H_2-\overset{3}{C}H_2-\overset{4}{C}H_2-\overset{5}{C}H_2-\overset{6}{C}H_3$

➢ Pentru izoalcani **se denumește fiecare ramificație** (grupă alchil) și **se precizează pozițiile acestora** prin numerotarea catenei de carbon cea mai lungă, pornind de la capătul cel mai apropiat de ramificație.

$H_3C-\overset{1}{C}H(\overset{2}{C}H_3)-\overset{3}{C}H_2-\overset{4}{C}H_3$ 2–metilbutan

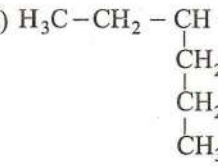
$H_3C-\overset{1}{C}H_2-\overset{2}{C}H(\overset{3}{C}H_3)-\overset{4}{C}H_2-\overset{5}{C}H_3$ 3–metilpentan

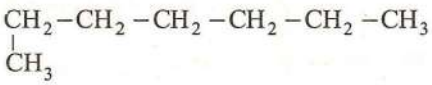
$H_3C-\overset{5}{C}H_2-\overset{4}{C}H_2-\overset{3}{C}H_2-\overset{2}{C}H(\overset{1}{C}H_3)-\overset{1}{C}H_3$ 2–metilpentan *(corect);* 4–metilpentan *(incorect)*

$H_3C-\overset{2}{C}H_2-\overset{3}{C}H(\overset{1}{C}H_2\overset{|}{-}\overset{|}{C}H_3)-\overset{4}{C}H_2-\overset{5}{C}H_2-\overset{6}{C}H_2-\overset{7}{C}H_3$ 3–etilheptan *(corect);* 5–etilheptan *(incorect).*

Aplicație

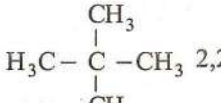
Denumește alcanii care au formulele plane:

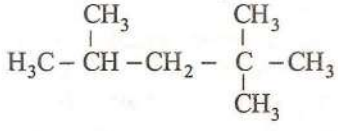
a) 

b) 

R: a) 3–metilhexan; b) *n*-heptan

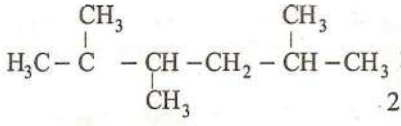
➢ Dacă în structura alcanului sunt **mai multe grupe alchil de același tip**, numărul acestora **se indică prin prefixe di-, tri-, tetra-** ș.a.m.d; poziția se stabilește pentru fiecare grupă alchil, astfel încât cifrele utilizate să fie cât mai mici posibil:


2,2–dimetilpropan

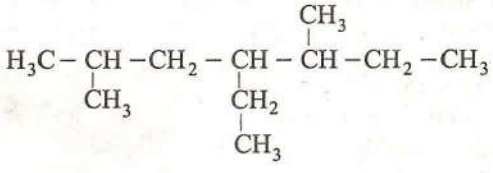

2,2,4–trimetilpentan*(corect)*;
2,4,4–trimetilpentan *(incorect)*

Calitatea unei benzine se apreciază prin valoarea cifrei octanice (C.O.) care arată procentul de 2,2,4-trimetilpentan din benzină.

Stație PECO


2,3,5–trimetilhexan *(corect)*
2,4,5–trimetilhexan *(incorect)*

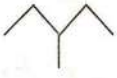
➢ Dacă *izo*alcanul prezintă **grupe alchil de mai multe tipuri,** acestea sunt precizate **în ordine alfabetică.**



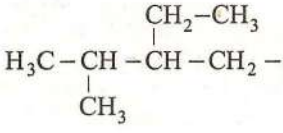
4–etil–2,5–dimetilheptan

Pentru reprezentarea hidrocarburilor se utilizează și formule din care se elimină atomii de carbon și hidrogen:

n–butan


3–metilpentan

➢ Dacă în structura unui alcan **există catene cu același număr de atomi de carbon,** se consideră drept **catenă principală cea care are cele mai multe ramificații.**


3–etil–2–metilpentan *(corect);*
3–*izo*propilpentan *(incorect).*

➢ Denumirea cicloalcanilor utilizează prefixul **ciclo- la numele alcanului** cu același număr de atomi de carbon.

ciclopropan ciclobutan ciclohexan

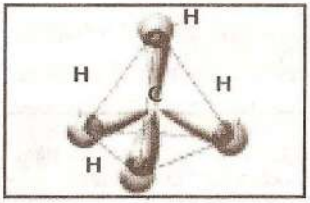


Fig. 2. Structura metanului

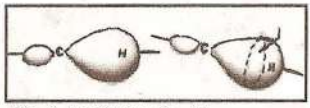


Fig. 3. Legătura s C – H

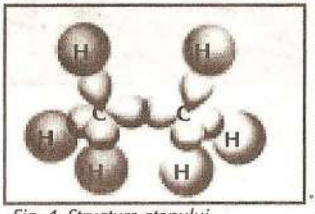


Fig. 4. Structura etanului.

O contribuție însemnată asupra teoriei structurii tetraedrice a carbonului au avut-o Le Bel şi Van't Hoff prin lucrarea *Chimia în spațiu.*

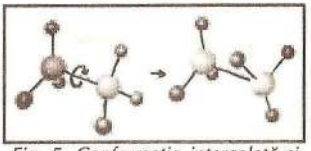


Fig. 5. Conformația intercalată şi conformația eclipsată a C_2H_6.

ACTIVITATE INDIVIDUALĂ 3

Cicloalcanii sunt hidrocarburi saturate cu structură ciclică. Sunt redate mai jos câteva formule plane ale unor cicloalcani:

(1) ; (2) ;

(3)

a) denumeşte structurile date;

b) indică formula moleculară pentru fiecare cicloalcan;

c) găseşte formula generală a cicloalcanilor (pentru *n* atomi de carbon).

Rs: a) 1) ciclopropan; 2) ciclobutan; 3) ciclohexan; 4) 1,3-dimetilciclopentan; b) 1) C_3H_6; 2) C_4H_8; 3) C_6H_{12}; 4) C_7H_{14}; c) C_nH_{2n}.

2.1.2. *Structura alcanilor*

Cel mai simplu reprezentant al alcanilor, metanul (CH_4), are o structură tetraedrică (fig. 2.).

Cei patru atomi de hidrogen din molecula metanului sunt orientați în spațiu după unghiurile unui tetraedru regulat în centrul căruia se află atomul de carbon. Unghiurile dintre legăturile au valoarea 109°28', iar lungimea legăturii C–H este 1,09Å (1Å $=10^{-10}$m).

Această dirijare a covalențelor carbonului reprezintă orientarea cea mai uniformă şi simetrică a patru sfere în jurul unei sfere centrale.

Etanul (fig. 4.) şi termenii ce urmează au, pe lângă legăturile covalente σ C–H de tipul celor din metan, şi legături covalente simple σ C–C, a căror lungime este 1,54Å ; aceeaşi structură tetraedrică a atomului de carbon se întâlneşte şi în alcanii superiori.

Legătura simplă C–C permite rotația liberă a atomilor de carbon pe care îi unește, rezultând conformații diferite.

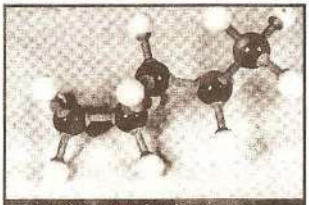


Fig. 6. Structura în zig-zag a pentanului

Studiile stereochimice arată că rotația în jurul legăturii se realizează uşor la temperatura camerei. Astfel, alcanii pot avea structuri diferite, rezultate din rotația liberă a legăturilor C–C (fig. 5.). Dintre structurile ce le pot prezenta alcanii cu catene normale, cea mai stabilă, în stare cristalizată, este cea de zig-zag, cu atomii de carbon în acelaşi plan. Legăturile covalente simple (σ) C–C şi C–H (fig. 3.) sunt puternice pentru că se formează prin întrepătrunderea de-a lungul axelor a câte unui orbital ce provine de la fiecare atom. Aceste legături (C–C şi C–H) determină proprietățile fizice şi chimice specifice hidrocarburilor saturate. Energiile de disociere (rupere) a acestor legături fiind mari, reactivitatea chimică a alcanilor este redusă.

Activitate individuală 4

– Analizează formulele alcanilor din fig.7.a. Ce formă au catenele celor două structuri?

– Scrie formula moleculară a fiecărui alcan. Ce concluzii desprinzi?

R: Ambele structuri au formula moleculară C_4H_{10}: *n*-butanul are catenă liniară, iar *izo*butanul are catenă ramificată.

Amintește-ți! Substanțele care au aceeași formulă moleculară dar structuri diferite se numesc **izomeri.**

Deoarece izomerii întâlniți la alcani diferă prin forma catenei (liniară sau ramificată), ei se numesc **izomeri de catenă.**

Activitate individuală 5

1) Scrie formulele plane și denumirile alcanilor corespunzători formulei moleculare C_5H_{12}.

2) Analizează natura atomilor de carbon pentru fiecare izomer.

R: 1) $H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ *n*–pentan (pentan)

$$H_3C-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{CH}}}}-CH_2-CH_3$$ 2–metilbutan (*izo*pentan)

$$H_3C-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-CH_3$$ 2,2–dimetilpropan (*neo*pentan)

2) pentan: 2 C primari, 3 C secundari; *izo*pentan: 3 C primari, 1 C secundar, 1 C terțiar; *neo*pentan: 4 C primari, 1 C cuaternar.

Se observă că cei trei alcani izomeri (C_5H_{12}) diferă prin natura atomilor de carbon.

Izomeria de catenă apare datorită posibilităților atomilor de carbon de a se lega de alți atomi de carbon în mai multe moduri. Asfel, atomii de carbon sunt: primar, secundar, terțiar, cuaternar. Izomerii de catenă diferă între ei, în special, prin proprietăți fizice. De exemplu, temperaturile de fierbere ale celor trei izomeri cu formula moleculară C_5H_{12} scad în ordinea *n*–pentan > *izo*pentan > *neo*pentan (fig.7.b.). Punctele de fierbere ale alcanilor izomeri scad cu creșterea numărului de ramificări.

Numărul izomerilor de catenă posibili (pentru o formulă moleculară) crește rapid odată cu numărul atomilor de carbon. În tabelul 2.4 este prezentat numărul izomerilor posibili calculați pentru câțiva alcani.

Formula moleculară	Numărul izomerilor de catenă posibili
C_8H_{18}	18
$C_{10}H_{22}$	75
$C_{20}H_{42}$	366 319
$C_{30}H_{62}$	4 111 846 793

Tabelul 2.4. Numărul izomerilor calculați pentru câțiva alcani

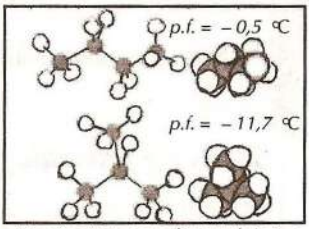


Fig. 7.a Structura butanului și a izobutanului

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$
n - pentan; p.t. –130 °C; p.f. +36 °C

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}}-CH_2-CH_3$$
izopentan; p.t. –160 °C; p.f. +28 °C

$$H_3C-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-CH_3$$
neopentan; p.t. –16 °C; p.f. +9 °C

Fig. 7.b Constante fizice ale alcanilor C_5H_{12}

În denumirea *izo*alcanilor se folosește uzual:

– prefixul **izo-** pentru o hidrocarbură cu două grupe – CH_3 legate la același carbon marginal:

$$H_3C-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}}-CH_2-CH_2-CH_3.$$
*izo*hexan

– prefixul **neo-** pentru a defini hidrocarbura cu trei grupe – CH_3 la același carbon:

$$H_3C-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-CH_2-CH_3$$
*neo*hexan

Știai că ...?

... pentru formula moleculară $C_{167}H_{336}$ s-au calculat $1{,}6\cdot10^{80}$ izomeri.

Știai că ...?

... denumirea alcanilor cu peste zece atomi de carbon se formează utilizând numeralele din limba greacă:

$C_{12}H_{26}$ – dodecan
$C_{13}H_{26}$ – tridecan
:
.
$C_{20}H_{42}$ – eicosan

Aplicație

Scrie formulele plane și denumirile alcanilor izomeri cu formula moleculară C_6H_{14}.

2.1.3. *Proprietățile fizice ale alcanilor*

Alcanii sunt compuși cu **molecule nepolare.** Forțele de atracție dintre molecule sunt foarte slabe, de tip van der Waals. Din acest motiv, **temperaturile de topire și de fierbere au valori mici.**

În condiții normale de temperatură și presiune, alcanii cu până la **4** atomi de carbon sunt **gaze.** Începând cu C_5 sunt **lichizi,** iar peste **16 atomi** de carbon sunt **solizi.**

Principalele valori ale constantelor fizice ale alcanilor sunt menționate în tabelul 2.5.

Denumire	Formula	Stare de agregare (298 K)	Punct de topire (° C)	Punct de fierbere (° C)	Densitate ($g \cdot cm^{-3}$)	Entalpia de combustie ΔH_c° ($kJ \cdot mol^{-1}$)
Metan	CH_4	gaz	–183	–162	0,424 (L)	–890
Etan	C_2H_6	gaz	–172	–89	0,546 (L)	–1560
Propan	C_3H_8	gaz	–188	–42	0,582 (L)	–2220
Butan	C_4H_{10}	gaz	–138	–0,5	0,579 (L)	–2877
Pentan	C_5H_{12}	lichid	–130	36	0,626	–3509
Hexan	C_6H_{14}	lichid	–95	+69	0,659	–4195
Heptan	C_7H_{16}	lichid	–91	98	0,684	–4853
Octan	C_8H_{18}	lichid	–57	126	0,703	–5512
Nonan	C_9H_{20}	lichid	–54	151	0,718	–6124
Decan	$C_{10}H_{22}$	lichid	–30	174	0,730	–6778

Tabelul 2.5. Câteva proprietăți fizice ale unor alcani cu structură liniară

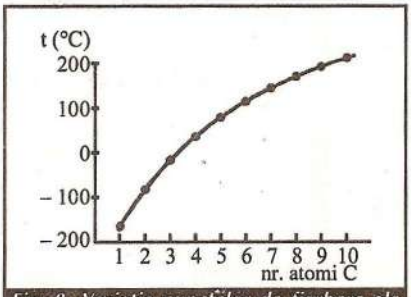


Fig. 8. Variația punctelor de fierbere ale n-alcanilor în funcție de numărul atomilor de C

Se observă că **punctele de fierbere ale alcanilor cresc odată cu mărirea numărului atomilor de carbon în seria omoloagă** (fig. 8.).

Așa cum s-a menționat în paginile anterioare, punctele de fierbere ale alcanilor izomeri scad odată cu creșterea ramificării. Ramificarea catenei împiedică contactul intim între moleculele vecine, producând o structură mai deschisă și, în consecință, scade tăria forțelor van der Waals, ceea ce determină scăderea punctelor de fierbere.

ACTIVITATE INDIVIDUALĂ 6

Analizează valorile punctelor de fierbere ale alcanilor izomeri cu formula C_6H_{14} prezentate în tabelul 2.6.

Ce concluzie se desprinde referitor la ordinea descrescătoare a punctelor de fierbere?

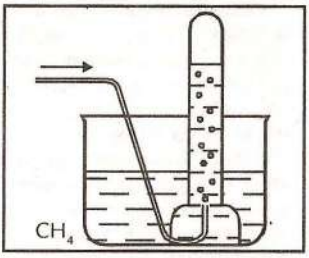
R: Punctele de fierbere scad cu ramificarea catenei; dacă ramificarea este mai aproape de marginea catenei, punctul de fierbere este mai mic.

Denumirea alcanului	Punctul de fierbere
n–hexan	+69° C
3–metilpentan	+63° C
2–metilpentan	+60° C
2,3–dimetilbutan	+58° C
2,2–dimetilbutan	+50° C

Tabelul 2.6. Punctele de fierbere ale alcanilor izomeri C_6H_{14}

În general, punctele de topire cresc odată cu creşterea masei moleculare (numărul atomilor de carbon), dar această variaţie este influenţată şi de simetria moleculară.

Solubilitatea alcanilor. Alcanii sunt insolubili în apă. În general, **hidrocarburile au o solubilitate foarte redusă în apă,** practic sunt **insolubile în apă.** Având densitatea mai mică decât a apei, plutesc la suprafaţa acesteia. Alcanii sunt **solubili în solvenţi organici** (alte hidrocarburi, alcooli, compuşi halogenaţi etc.).



Metanul poate fi cules sub un vas cu apă ce se află cu gura în jos.

ACTIVITATE INDIVIDUALĂ 7

Explică de ce hidrocarburile sunt insolubile în apă.

R: Substanţele se dizolvă în solvenţi cu structură asemănătoare. Între moleculele alcanilor, forţele de atracţie sunt foarte slabe, de tip van der Waals, în timp ce între moleculele apei legăturile sunt puternice, acestea fiind asociate prin punţi de hidrogen.

Alcanii inferiori nu au miros (sunt inodori). Pentru depistarea eventualelor scăpări de gaze din conducte se adaugă substanţe urât mirositoare (compuşi cu sulf, numiţi **mercaptani**).

După cum se observă în tabelul 2.5, o altă caracteristică importantă a alcanilor este **entalpia de combustie** (căldura de ardere). Valoarea acestei mărimi creşte constant pentru fiecare termen al seriei omoloage, ceea ce explică utilizarea eficientă a alcanilor drept combustibili.

Acţiune fiziologică

Deşi moleculele alcanilor sunt nepolare, acestea pot avea un efect asupra nervilor olfactivi. Unii dintre ei pot acţiona ca **feromoni.**

Multe vieţi au fost pierdute în minele de cărbuni din cauza exploziilor provocate de gazele inflamabile prezente în stratul de cărbune. Unul dintre acestea este metanul, care formează gazul de mină, numit *gaz grizu.*

Lampa minerului, inventată de Humphry Davy în 1815, a redus considerabil numărul deceselor din mine datorate exploziilor metanului

Feromoni = compuşi cu rol de mesaj între indivizii din aceeaşi specie (în limba greacă *pherein*=purtător, *hormon*=stimul); au structuri moleculare foarte diferite.

2.1.4. *Prelucrarea surselor naturale ce conţin alcani*

Transformările chimice ale alcanilor în compuşi cu utilitate practică sau în alte materii prime pentru sinteze organice presupune în primul rând, **izolarea alcanilor din sursele naturale.**

Gazul natural conţine în principal metan (tabelul 2.7), alături de alte hidrocarburi C_2–C_4. Există şi zăcăminte ce sunt formate numai din metan. Ţara noastră dispune de astfel de zăcăminte de o puritate deosebit de mare (peste 99,1%.). Ai aflat la geografie unde sunt astfel de zone pe teritoriul ţării noastre?

Metanul se separă din gazele naturale de obicei prin **distilare fracţionată.**

Petrolul brut (ţiţeiul) este un amestec complex de **hidrocarburi saturate şi aromatice,** alături de mici cantităţi (1%) de compuşi cu oxigen, sulf şi azot.

Denumirea compusului	Formula	Procentul
Metan	**CH_4**	**88–95**
Etan	C_2H_6	3–8
Propan	C_3H_8	0,7–2
Butan	C_4H_{10}	0,2–0,7
Pentan	C_5H_{12}	0,03–0,5
Dioxid de carbon	CO_2	0,6–2
Azot	N_2	0,3–3
Heliu	He	0,01–0,5

Tabelul 2.7. Compoziţia gazului metan.

Utilizarea fracțiunilor rezultate la distilarea primară este posibilă numai după îndepărtarea compușilor cu sulf, cel mai adesea prin spălare cu o soluție apoasă de sodă caustică (NaOH). Combustibilii petrolieri conțin chiar și după purificare mici cantități de compuși cu sulf, care prin ardere formează dioxid de sulf, SO_2; acesta trece în atmosferă, fiind o cauză a poluării prin ploi acide.

Efectul ploii acide asupra construcțiilor, statuilor

Compoziția țițeiului variază mult de la un zăcământ la altul.

Deoarece petrolul este un amestec de mai mulți compuși, nu este foarte util în forma în care este extras. Separarea petrolului în componente se numește **distilare** și se realizează în **rafinării.**

Petrolul brut este transportat cu ajutorul petrolierelor sau prin conducte la rafinării. Primul pas este **distilarea primară,** la presiune normală, în urma căreia se culeg **fracțiuni** (pe anumite intervale de temperaturi), ce conțin grupe de hidrocarburi.

Aparatura utilizată pentru rafinarea petrolului, numărul și natura fracțiilor obținute variază în funcție de compoziția țițeiului și de cerințele industriale. Fracțiunile obținute la distilarea primară sunt prezentate schematic în fig. 9.

Distilarea fracționată este procesul de separare a componentelor unui amestec de substanțe lichide, bazat pe diferența punctelor de fierbere a acestora.

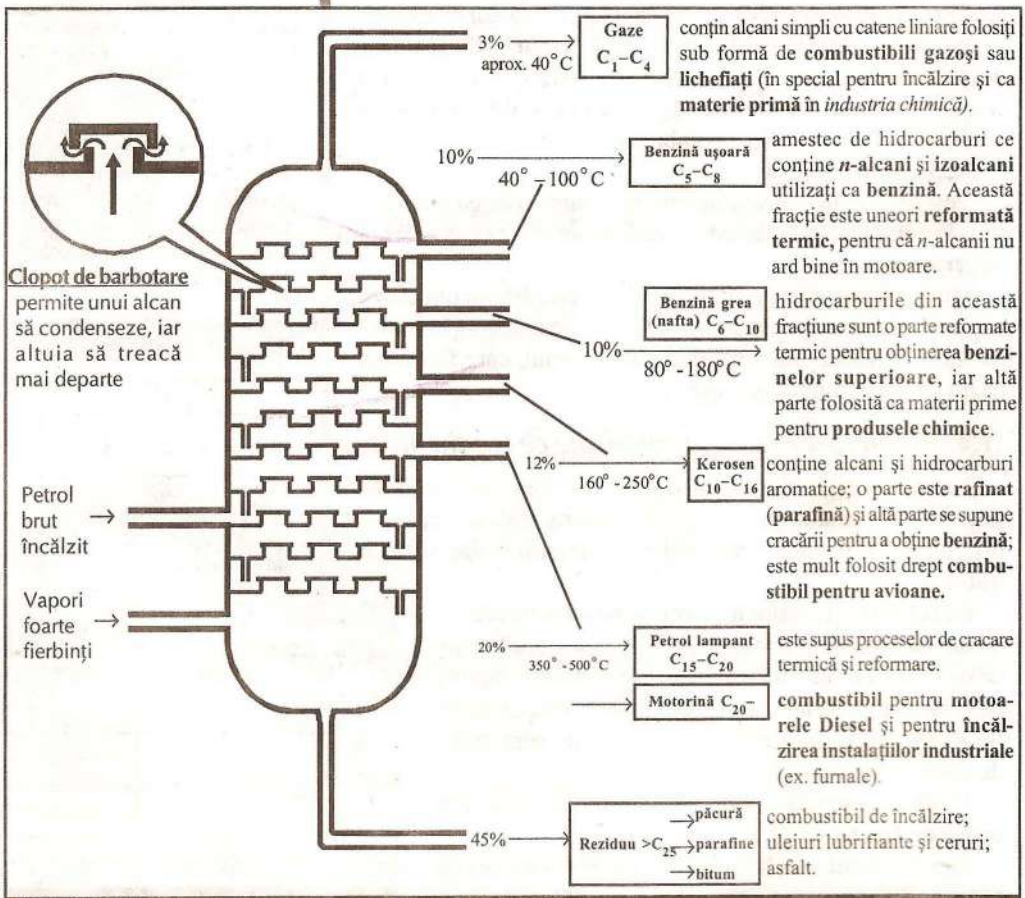

3% aprox. 40°C
Gaze C_1–C_4
conțin alcani simpli cu catene liniare folosiți sub formă de **combustibili gazoși** sau **lichefiați** (în special pentru încălzire și ca **materie primă** în *industria chimică).*
10% 40° - 100°C
Benzină ușoară C_5–C_8
amestec de hidrocarburi ce conține ***n*-alcani** și **izoalcani** utilizați ca **benzină**. Această fracție este uneori **reformată termic,** pentru că *n*-alcanii nu ard bine în motoare.
Clopot de barbotare
permite unui alcan să condenseze, iar altuia să treacă mai departe
Benzină grea (nafta) C_6–C_{10}
10% 80° - 180°C
hidrocarburile din această fracțiune sunt o parte reformate termic pentru obținerea **benzinelor superioare,** iar altă parte folosită ca materii prime pentru **produsele chimice.**
12% 160° - 250°C
Kerosen C_{10}–C_{16}
conține alcani și hidrocarburi aromatice; o parte este **rafinat (parafină)** și altă parte se supune cracării pentru a obține **benzină;** este mult folosit drept **combustibil pentru avioane.**
Petrol brut încălzit
Vapori foarte fierbinți
20% 350° - 500°C
Petrol lampant C_{15}–C_{20}
este supus proceselor de cracare termică și reformare.
Motorină C_{20}–
combustibil pentru **motoarele Diesel** și pentru **încălzirea instalațiilor industriale** (ex. furnale).
45%
Reziduu >C_{25} → păcură → parafine → bitum
combustibil de încălzire; uleiuri lubrifiante și ceruri; asfalt.

Fig. 9. Coloana de distilare primară a petrolului brut

2.1.5. *Proprietățile chimice ale alcanilor*

Hidrocarburile saturate (alcanii și cicloalcanii) sunt puțin reactive, comparativ cu alți compuși organici.

Reactivitatea scăzută a alcanilor se explică prin tăria legăturilor covalente (σ) C – C și C – H care fiind legături puternice, nepolare sunt și puțin polarizabile.

De exemplu, mulți compuși organici suferă reacții în prezența soluțiilor de acizi, baze, agenți oxidanți sau reducători. Alcanii nu reacționează cu astfel de substanțe, din cauza reactivității lor reduse. Din acest motiv au fost numiți și **parafine**, termen care exprimă reactivitatea scăzută a alcanilor.

În condiții energice, la temperaturi înalte, alcanii pot participa la procese chimice în care se desfac atât legături C – C, cât și C – H.

Reacții chimice mai importante ale alcanilor

- **Combustia** (arderea)
- **Izomerizarea** (*n*-alcani ⇄ izoalcani)
- **Descompunerea termică**
  - **cracarea** (ruperea legăturii C–C)
  - **dehidrogenarea** (eliminarea H_2)
- **Halogenarea** (înlocuirea atomilor de hidrogen cu atomi de halogeni)

Energiile de disociere a legăturilor din moleculele alcanilor:

–C–C– aprox. 350kJ·mol^{-1}

–C–H aprox. 400 kJ·mol^{-1}

au valori mari și ruperea acestora are loc în condiții energice.

Termenul de parafine (din latină *parum affinis* =afinitate slabă) a fost folosit prima dată de chimistul austriac Reindrenback (1788–1869) pentru a descrie ceara, izolată prin distilarea uscată a lemnului de fag.

Combustia alcanilor

Alcanii ard, formând CO_2 și H_2O, cu degajare de căldură; reacția fiind puternic exotermă, energia eliberată este utilizată în diferite scopuri practice. Cantitatea mare de căldură eliberată la arderea alcanilor permite utilizarea acestora drept **combustibil.**

De exemplu, arderea metanului într-un volum suficient de aer eliberează o cantitate mare de energie.

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g) + Q\,.$$

Q reprezintă **căldura de combustie (ardere)** degajată la arderea unui mol de substanță (combustibil).

Căldura de combustie crește odată cu numărul atomilor de carbon din molecula alcanului (tabel 2.5).

Un combustibil este apreciat după **puterea sa calorică (*q*).**

Puterea calorică a unui combustibil reprezintă cantitatea de căldură rezultată prin arderea completă a unui kg de combustibil solid sau lichid, respectiv a unui m^3 de combustibil gazos (condiții normale).

$$q = \frac{Q}{m} \text{ sau } q = \frac{Q}{V}.$$

q = puterea calorică
Q = căldura de combustie
m = masa (kg)
V = volumul (m^3).

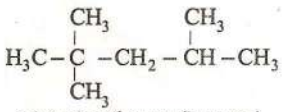
Combustia = procesul de ardere a unui compus în prezența oxigenului; ea este însoțită de eliberare de **lumină** și **căldură,** două forme de energie pe care omul le-a descoperit odată cu **focul,** când a observat că acesta asigură **căldură.**

Combustibili = materiale, în general de origine organică, care ard **cu viteză mică,** în contact cu oxigenul din aer, cu formare de CO_2, H_2O și dezvoltare de **căldură.**

Câțiva combustibili

Fig. 10.a Flacăra metanului de la aragaz

Fig. 10.b Butelie cu butan-gaz pentru încălzirea locuinței, a apei menajere, pregătirea hranei etc.



2,2,4–trimetilpentan (izooctan)

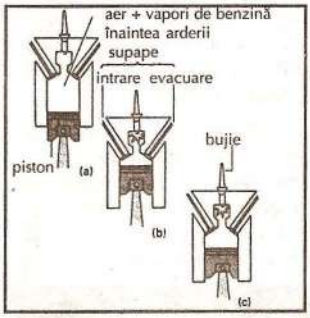


Fig. 11. Un cilindru și un piston al unui motor cu ardere internă;

(a) pistonul comprimă amestecul de vapori de benzină și aer; (b) comprimarea maximă a amestecului benzină/aer coincide cu aprinderea printr-o scânteie electrică; (c) combustia spontană are loc înaintea obținerii comprimării maxime (detonație).

Puterea calorică se exprimă în kcal(kJ)/kg sau kcal(kJ)/m^3; 1Joule =4,185cal.

Activitate individuală 8

Calculează puterea calorică a metanului, căldura molară de combustie a acestuia fiind $Q = 890 kJ \cdot mol^{-1}$. Exprimă rezultatul în kJ/m^3 sau kJ/kg.

R: 39732 kJ/m^3 sau 55625 kJ/kg.

Pentru a compara puterea calorică a combustibililor se utilizează termenul de **combustibil convențional** = combustibil cu o putere calorică de 29295 kJ/kg.

Puterea calorică a combustibililor se raportează la valoarea combustibilului convențional. De exemplu, puterea calorică a metanului este de aproximativ 1,89 ori mai mare decât a combustibilului convențional.

Arderea butanului se utilizează pentru obținerea căldurii necesare nevoilor casnice (fig. 10.a și b)

$$C_4H_{10}(g) + \frac{13}{2}O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 5H_2O(g) + 2878kJ.$$

Amintește-ți! $Q = -\Delta H; \Delta H = -2878 kJ/mol.$

Activitate individuală 9

Scrie ecuația reacției de combustie a alcanilor, utilizând formula generală, C_nH_{2n+2}.

R: $C_nH_{2n+2} + \frac{3n+1}{2}O_2 \longrightarrow nCO_2 + (n+1)H_2O$.

Arderea benzinei, care pune în mișcare autovehiculele, se poate reprezenta prin ecuația:

$$C_8H_{18}(l) + \frac{25}{2}O_2(g) \longrightarrow 8CO_2(g) + 9H_2O(g),$$

întrucât benzina utilizată conține un **procent mare de izooctan** (2,2,4–trimetilpentan), alături de alți componenți.

Utilizarea izooctanului este justificată de faptul că alcanii cu ramificații ard mai bine (în motoarele cu ardere internă) și sunt mai rezistenți la **detonații.** Multe hidrocarburi au tendința să se aprindă înainte de a ajunge la compresie maximă (fig. 11.). Această explozie prematură este cunoscută sub numele de **detonație.**

Deoarece alcanii care au catenă ramificată sunt mult mai rezistenți la detonații, alcanii având catenă liniară sunt transformați în *izo*alcani. Dintre alcanii care intră în compoziția benzinelor, 2,2,4–trimetilpentanul (*izo*octanul) are cea mai mare rezistență la detonații. În consecință, calitatea unei benzine se exprimă prin **cifra octanică (C.O.)** care reprezintă procentul în volume de *izo*octan dintr-un amestec ce conține 2,2,4–trimetilpentan (*izo*octan) și *n*-heptan.

Un combustibil bun are o valoare mare a C.O.

Benzină		C.O.
% izooctan	% heptan	
55%	45%	55
75%	25%	75
95%	5%	95

Utilizând benzină cu cifră octanică înaltă, adică foarte rezistentă la detonații, crește eficiența motorului și se prelungește viața acestuia.

Calitatea unei benzine (arderea) se poate **îmbunătăți pe două căi:**

➢ Prin adăugarea unei **substanțe antidetonante,** cum este tetraetilplumbul, $(C_2H_5)_4Pb$, în procent de aproximativ 2%. Prin combustia benzinei ce conține acest aditiv (care disociază în timpul arderii) se formează particule de plumb și oxid de plumb care încetinesc arderea, asigurând o viteză moderată a procesului de combustie. Pentru a preveni depunerea particulelor de plumb și oxid de plumb, se adaugă în benzină și o mică cantitate de 1,2–dibromoetan. Acesta transformă particulele solide în bromură de plumb, $PbBr_2$, substanță volatilă care se îndepărtează prin gazele de eșapament emanate în atmosferă.

Din păcate, **compușii plumbului sunt foarte toxici.** Inhalarea de aer poluat cu plumb determină trecerea plumbului în sânge și are efecte nocive asupra activității cerebrale. Pentru acest motiv, multe țări au renunțat la utilizarea tetraetilplumbului. Multe autovehicule, construite în special după 1990, utilizează benzină fără plumb.

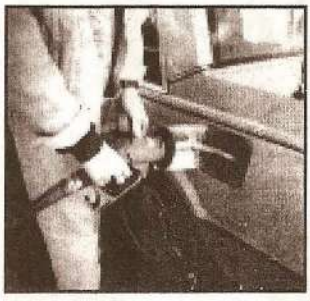
➢ Detonațiile pot fi prevenite și prin creșterea în benzină a conținutului de :
- alcani cu catenă ramificată;
- cicloalcani;
- hidrocarburi aromatice.

Cu toate că acești compuși au proprietăți antidetonante excepționale, adăugarea lor este limitată de cantitățile mici care se găsesc în petrol. În consecință, rafinăriile le obțin din alte fracțiuni de petrol, folosind **procesele de cracare și reformare catalitică** (după cum se va vedea în paginile următoare). Utilizările alcanilor drept combustibili în diverse scopuri (fig.10 a și b), în funcție de numărul de atomi de carbon sunt prezentate în tabelul 2.8.

Numărul atomilor de C	Tipul combustibilului	Utilizările principale ale combustibilului
1-2	gaze naturale	obținerea apei calde, pregătirea alimentelor, încălzirea locuințelor
3-4	gaze lichefiate în butelii	
5-10	benzină	combustibil pentru automobile
10-16	kerosen	combustibil pentru avioane
15-25	motorină	combustibil pentru motoare Diesel, încălzirea locuințelor
> 25	păcură	încălzirea locuințelor, obținerea căldurii în scopuri industriale

Tabel 2.8. Alcani – Combustibili

Tetraetilplumbul, $(C_2H_5)_4Pb$, este un lichid incolor, obținut prin încălzirea cloroetanului cu un aliaj al plumbului.



Benzina utilizată în autoturisme trebuie să fie fără plumb.

Un amestec de aer și alcan, într-o anumită proporție, în prezența unei scântei, se poate aprinde sau arde violent. Concentrațiile limită ale CH_4 în aer (între care se produce explozia) sunt 5–15%. Trebuie luate măsuri de precauție pentru **a nu exista scăpări de gaze naturale care produc accidente foarte grave.**

Kerosenul, combustibil pentru avioane.

Din reziduurile rezultate la distilarea alcanilor se obține o varietate de uleiuri lubrifiante, precum și **parafină** care se folosește ca material impermeabil pentru acoperirea cartoanelor, pentru fabricarea lumânărilor și a vaselinei.

Solidul rămas la distilare, numit **bitum,** se folosește la asfaltarea drumurilor, la fabricarea unor materiale hidroizolatoare.

Utilizări ale parafinei

Monoxidul de carbon este prezent în cantități destul de mari și în fumul de țigară

Amintește-ți!
Ce cunoștințe ai despre conceptul de echilibrul chimic?

Obținerea *izo*octanului din *izo*butenă și *izo*butan este o reacție de alchilare.

Motorina își găsește largi aplicații drept combustibil pentru motoarele Diesel. În aceste motoare, comprimarea amestecului aer-vapori de combustibil determină aprinderea instantanee a acestuia. Astfel nu mai sunt necesare bujii, iar problemele legate de aprinderea electrică sunt înlăturate. Din păcate, spre deosebire de benzină, motorina îngheață la temperaturi joase.

Dacă arderea alcanilor are loc într-un volum insuficient de aer, se formează **monoxid de carbon, CO, un gaz foarte toxic.**

$$CH_4(g) + \frac{3}{2}O_2(g) \longrightarrow CO(g) + 2H_2O(g)\,.$$

Monoxidul de carbon produs în motoarele mașinilor se acumulează în spații închise (de ex. garaje). Niveluri ridicate, peste limita admisă, au fost detectate în orașele cu trafic intens. Prezența monoxidului de carbon în cantități foarte mici produce oboseală și dureri de cap, iar în cantitate mai mare, moartea, prin formarea unui compus între monoxid de carbon și hemoglobină – carboxihemoglobina, care oprește respirația.

Prin combustia incompletă a alcanilor, într-un volum mai redus de oxigen, se obține negru de fum:

$$CH_4(g) + O_2(g) \longrightarrow C(s) + 2H_2O(g)$$

Negrul de fum are multiple utilizări: pigment pentru hârtie și cerneluri, adaos la fabricarea anvelopelor de cauciuc etc.

Izomerizarea alcanilor

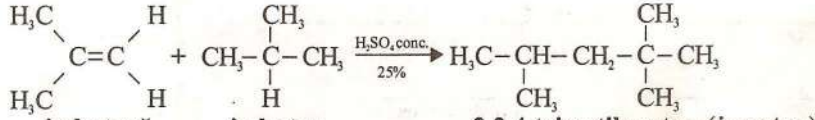
***n*–alcan ⇄ *izo*alcan**

Transformarea alcanilor cu catenă normală în alcani cu catenă ramificată se numește reacție de **izomerizare.** De exemplu, butanul rezultat la rafinarea gazului natural se transformă în *izo*butan:

$$\underset{n\text{-butan}}{H_3C-CH_2-CH_2-CH_3} \rightleftarrows \underset{izo\text{butan}}{H_3C-\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}-CH_3}$$

Reacția are loc în prezența $AlCl_3$ (cu urme de apă), la temperatura de aproximativ 100° sau în prezența silicaților de aluminiu la 250°–300° C.

*Izo*butanul obținut este utilizat pentru obținerea ***izo*octanului** (2,2,4–trimetilpentanului) în reacția cu *izo*butena.



***izo*butenă** ***izo*butan** **2,2,4 trimetilpentan (*izo*octan)**

Totodată, n–octanul supus izomerizării se transformă în *izo*octan:

$$H_3C-(CH_2)_6-CH_3 \rightleftarrows H_3C-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_3$$

Descompunerea termică a alcanilor

Întrucât procentul de benzină din țiței este de numai aprox. 5% (cantitate insuficientă față de cerințele pentru acest combustibil pe plan mondial), chimiștii au descoperit și alte procese chimice pentru transformarea alcanilor cu catene mai lungi, izolați din petrol.

Astfel, prin procesul numit **cracare,** moleculele alcanilor cu catene lungi (care provin din țiței) se transformă în molecule mai mici (alcani, alchene și hidrogen).

to crack (lb. engleză) = a rupe, a fisura, a sparge

Deoarece legăturile C–C și C–H sunt puternice, ruperea acestora se produce la temperaturi înalte. Au loc două procese:

a) **Cracarea** – ruperea legăturilor **C–C.**

$$\underset{\text{alcan superior}}{C_xH_{2x+2}} \xrightarrow{x=y+z} \underset{\text{alcan inferior}}{C_yH_{2y+2}} + \underset{\text{alchenă}}{C_zH_{2z}}$$

b) **Dehidrogenarea** – ruperea legăturilor **C–H.**

$$\underset{\text{alcan}}{C_nH_{2n+2}} \longrightarrow \underset{\text{alchenă}}{C_nH_{2n}} + H_2$$

Procesul de cracare are loc prin două procedee:

(1) **Cracarea termică** (numită și piroliză) are loc la temperaturi între 450°–700° C.

(2) **Cracarea catalitică** – în acest procedeu alcanul este trecut peste un catalizator (Al_2O_3 în amestec cu SiO_2), la temperaturi cuprinse între 400°–500° C.

De exemplu, la descompunerea termică a butanului, au loc procesele chimice:

$$H_3C-CH_2-CH_2-CH_3 \xrightarrow{\text{cracare}} \begin{cases} CH_4 + \underset{\text{propenă}}{H_2C=CH-CH_3} \\ \underset{\text{etan}}{H_3C-CH_3} + \underset{\text{etenă}}{H_2C=CH_2} \end{cases}$$

La descompunerea termică a butanului se obține **un amestec** format din: **metan, etan, propenă, butenă și hidrogen.**

$$H_3C-CH_2-CH_2-CH_3 \xrightarrow{\text{dehidrogenare}} \begin{cases} \underset{\text{1-butenă}}{H_2C=CH-CH_2-CH_3} + H_2 \\ \underset{\text{2-butenă}}{H_3C-CH=CH-CH_3} + H_2 \end{cases}$$

În general, cracarea conduce la un amestec de hidrocarburi care sunt trecute prin coloana de distilare pentru separare.

Descompunerea termică a alcanilor constituie o metodă importantă pentru obținerea alchenelor.

De exemplu, una din fracțiunile rezultate la prelucrarea petrolului este kerosenul (C_{10}–C_{16}). Dacă se supune cracării catalitice la aprox. 500° C în prezența Al_2O_3 și SiO_2, unul din componenții kerosenului suferă procesul:

$$\underset{\text{dodecan}}{C_{12}H_{26}} \xrightarrow[Al_2O_3/SiO_2]{500^\circ C} \underset{\text{octan}}{C_8H_{18}} + \underset{\text{butene}}{C_4H_8}$$

Un avantaj important al procesului de cracare constă în **obținerea alcanilor cu catene ramificate**, rezistenți la detonații. În același timp, **alchenele rezultate** în urma descompunerii termice a alcanilor **sunt materii prime pentru sinteza unui număr mare de compuși organici** (după cum vei vedea

Știai că...?

... procesul de cracarea catalitică a fost descoperit de un inginer francez, Eugen Houdry (1892–1962), iar primul succes comercial a fost înregistrat în SUA înainte de cel de-al doilea război mondial.

Alchenele sunt hidrocarburi care au în structura lor o legătură covalentă dublă $\rangle C=C\langle$ pe lângă legăturile $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$ și $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-H$.

în paginile următoare). De exemplu, fabricarea maselor plastice și a solvenților organici necesită mari cantități de etenă și propenă. Aceste alchene se pot obține prin cracarea etanului și propanului rezultați din **gazul de rafinărie.**

Deosebit de important este și hidrogen obținut care se utilizează pentru sinteza amoniacului, NH_3 (prin procedeul Haber).

$$\underset{\text{etan}}{H_3C-CH_3} \xrightarrow{700^\circ C} \underset{\text{etenă}}{H_2C=CH_2} + H_2$$

$$\underset{\text{propan}}{H_3C-CH_2-CH_3} \xrightarrow{500^\circ C} \underset{\text{propenă}}{H_2C=CH-CH_3} + H_2$$

DEMONSTRAȚIE EXPERIMENTALĂ (FACULTATIV)

Cracarea catalitică poate fi demonstrată experimental în laborator, utilizând o instalație ca în fig.12.

Se construiește o instalație ca în figura alăturată. Se încălzește ulei de parafină medicinal. Gazul colectat este un amestec de alchene care va arde cu o flacără galbenă și care decolorează soluția brună de apă de brom.

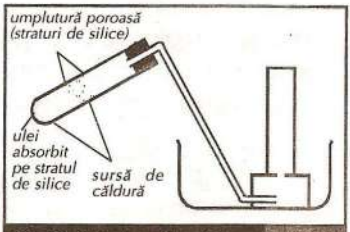
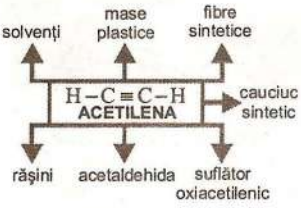


Fig. 12. Cracarea alcanilor.

Un proces important de descompunere termică a alcanilor este **piroliza metanului.**

Amintește-ți!
$D H > 0$ – proces endoterm.



Metanul este stabil termic până la aproximativ 800° C. Încălzit la temperaturi de peste 1500° C, acesta se descompune termic cu formare de acetilenă și hidrogen.

$$2CH_4 \rightleftharpoons \underset{\text{acetilenă}}{C_2H_2} + 3H_2 \qquad \Delta H = +400\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

Căldura necesară acestui proces se obține prin două procedee:
– arcul electric;
– arderea incompletă a metanului.

Acetilena este o hidrocarbură deosebit de importantă pentru sinteze organice și pentru suflătorul oxiacetilenic.

Substituția = procesul de înlocuire a unui atom sau grupe de atomi cu alți atomi sau grupe de atomi.

Halogenarea alcanilor

Halogenarea alcanilor constituie o metodă importantă pentru obținerea compușilor halogenați.

Reacția alcanilor cu halogenii este o **reacție de substituție;** atomii de hidrogen din molecule alcanilor se substituie cu atomi de halogeni:

$$R-H + X_2 \longrightarrow \underset{\text{compus halogenat}}{R-X} + HX \qquad X = Cl, Br;$$

- condiții: lumină ultravioletă ($h\nu$), temperatură.

Dintre cei patru halogeni, alcanii reacționează direct cu clorul și bromul, **în condiții fotochimice** (lumină ultravioletă); astfel de procese se numesc **reacții fotochimice.**

Comportarea alcanilor față de halogeni este prezentată în tabelul 2.9.

Halogenul utilizat	Condiții	
	întuneric	lumină ultravioletă
fluor	explozie (C+HF)	explozie cu formare de C și acid fluorhidric (HF)
clor	nu reacționează	culoarea verzuie a Cl_2 dispare repede
brom	nu reacționează	culoarea brună a Br_2 dispare lent
iod	nu reacționează	nu reacționează

Tabelul 2.9. Comportarea alcanilor în prezența halogenilor

Activitate individuală 10

Analizează tabelul 2.10 și stabilește sensul reactivității halogenilor față de alcani.

R: Reactivitatea halogenilor față de alcani crește în același sens cu electronegativitatea acestor elemente: $I_2 < Br_2 < Cl_2 < F_2$.

Reacția alcanilor cu halogenii **nu este un proces selectiv;** în urma acestor reacții se obține un amestec de compuși halogenați, în proporții diferite, în funcție de raportul de combinare alcan/halogen.

De exemplu, clorurarea metanului la lumină sau la 500° C conduce la un amestec de patru compuși:

$$CH_4 + Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{clorometan (clorură de metil)}}{CH_3Cl} + HCl$$ agent frigorific

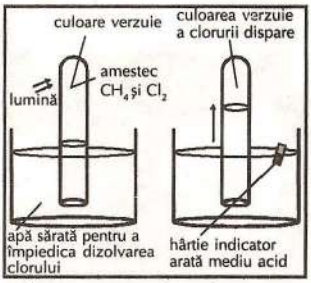
$$CH_3Cl + Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{diclorometan (clorură de metilen)}}{CH_2Cl_2} + HCl$$ solvent

$$CH_2Cl_2 + Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{triclorometan (cloroform)}}{CHCl_3} + HCl$$ solvent, anestezic

$$CHCl_3 + Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{tetraclorometan (tetraclorură de carbon)}}{CCl_4} + HCl$$ solvent, lichid pentru stingerea incendiilor

Clorurarea etanului conduce, alături de alți produși, la cloroetan (clorură de etil), anestezic cunoscut sub numele de **kelen.**

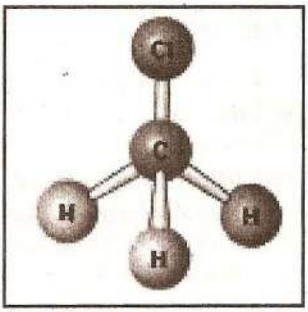
$$H_3C - CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} \underset{\text{cloroetan (kelen)}}{H_3C - CH_2Cl} + HCl$$


culoare verzuie
culoarea verzuie a clorurii dispare
amestec CH_4 și Cl_2
lumină
apă sărată pentru a împiedica dizolvarea clorului
hârtie indicator arată mediu acid

Clorurarea metanului.

Știai că...?

... primul anestezic (toxic) utilizat (1846) a fost cloroformul, $CHCl_3$, după care au urmat eterul și N_2O.



Structura CH_3Cl

Halogenarea alcanilor superiori are loc în condiții asemănătoare clorurării metanului, formându-se un amestec de compuși halogenați:

De exemplu, la monoclorurarea propanului se obțin doi compuși clorurați:

$$H_3C - CH_2 - CH_3 + 2Cl_2 \xrightarrow[-2HCl]{h\nu} \underset{\text{1-cloropropan}}{H_2C(Cl) - CH_2 - CH_3} + \underset{\text{2-cloropropan}}{H_3C - CH(Cl) - CH_3}$$

Activitate individuală 11

Scrie formulele plane și denumirile compușilor monoclorurați rezultați la clorurarea fotochimică a izopentanului.

R: Se formează un amestec de patru compuși monoclorurați:

$H_2C(Cl) - CH(CH_3) - CH_2 - CH_3$; 1-cloro-2-metilbutan;

$H_3C - C(Cl)(CH_3) - CH_2 - CH_3$; 2-cloro-2-metilbutan;

$H_3C - CH(Cl) - CH(CH_3) - CH_3$; 2-cloro-3-metilbutan;

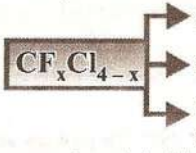
$H_3C - CH(CH_3) - CH_2 - CH_2(Cl)$; 1-cloro-3-metilbutan.

Compuşii fluoruraţi sunt substanţe foarte stabile, cu reactivitate chimică foarte redusă.

Ştiai că...?

... în 1956 a fost obţinut un anestezic lipsit de toxicitate, neinflamabil, numit Fluotan-lichid incolor cu miros plăcut: $F_3C–CHClBr$.

Importanţă practică deosebită prezintă freonii – derivaţi fluoroclorurați ai metanului:



Din cauza inerţiei chimice a freonilor, aceştia rămân în atmosferă mult timp, putând să ajungă la altitudini mari şi să atace stratul protector de ozon.

Principalele transformări chimice ale alcanilor, prezentate în paginile anterioare, sunt determinate de modul de prelucrare a fracţiilor rezultate din petrol.

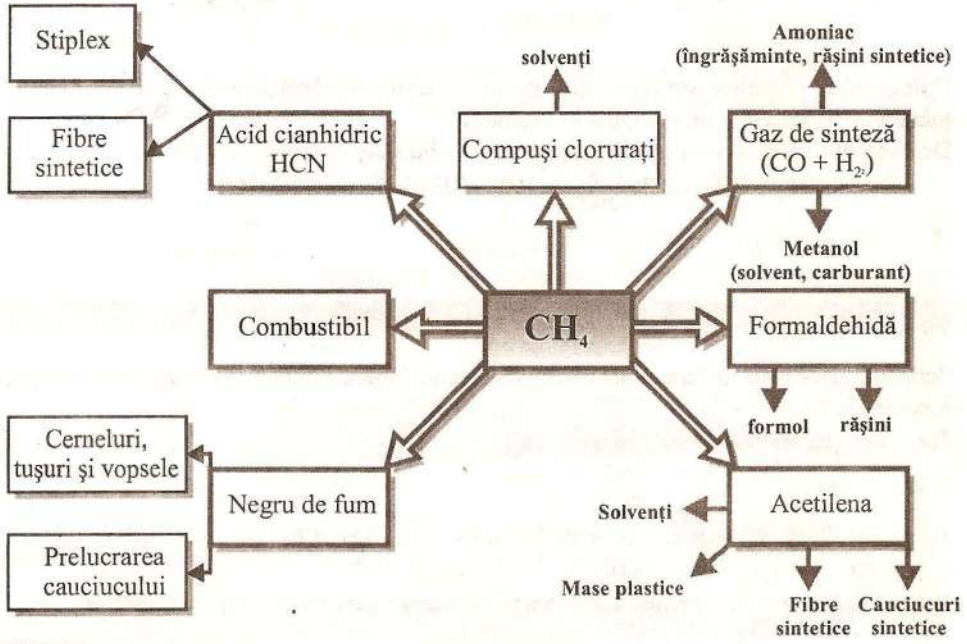
Deşi peste 90% din producţia mondială de petrol este utilizată drept combustibil, în urma prelucrării petrochimice se obţine şi un număr foarte mare de compuşi organici care satisfac nevoile de bază ale societăţii moderne şi asigură obiectele de consum.

2.1.6. *Metanul*

Metanul, CH_4, descoperit de A. Volta (1770), a fost numit de acesta *gazul bălţilor*; pentru că se formează prin acţiunea unor bacterii asupra resturilor animale şi vegetale de pe fundul lacurilor.

Procesul de fermentare este folosit în prezent, în condiţii controlate, pentru a purifica apele reziduale ale marilor oraşe şi pentru producerea metanului care, captat, este utilizat ca **biogaz.**

Metanul a fost un component important al atmosferei iniţiale a Pământului în care se mai află în cantităţi mici. El este un component important al atmosferei planetelor: Jupiter, Uranus, Neptun, Saturn; se mai găseşte şi în spaţiul interstelar.



Soluțiile aplicațiilor

pag.40. $H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ *n*–hexan

$H_3C-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-CH_2-CH_3$ *i*–hexan (2–metilpentan)

$H_3C-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-CH_3$ 3–metilpentan

$H_3C-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-CH_2-CH_3$ 2,2–dimetilbutan $H_3C-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_3$ 2,3–dimetilbutan

EVALUARE ALCANI

După parcurgerea noțiunilor referitoare la alcani, trebuie să ai competențele necesare pentru rezolvarea testului de evaluare, pentru utilizarea cunoștințelor acumulate; în acest scop învață noțiuni esențiale precizate la începutul temei, astfel încât:

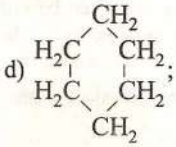
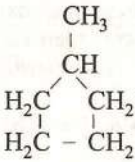
- să folosești corect regulile de denumire a alcanilor și izoalcanilor;
- să scrii formulele plane și denumirile izomerilor, ale termenilor indicați și substanțelor care intervin pe parcursul temei;
- să explici structura alcanilor și geometria moleculelor acestora;
- să interpretezi proprietățile fizice pe baza interacțiilor dintre moleculele alcanilor;
- să enumeri principalele fracțiuni (și hidrocarburile prezente) rezultate la distilarea primară a petrolului;
- să exprimi prin cuvinte proprii sensul unor noțiuni noi (reacție de combustie, combustibil, cifră octanică, putere calorică, reacție de cracare, dehidrogenare, substituție);
- să scrii ecuațiile unor reacții chimice ale alcanilor (cracare, dehidrogenare, halogenare, ardere);
- să enumeri principalele utilizări ale alcanilor și ale compușilor formați prin reacțiile chimice ale alcanilor;
- să efectuezi calcule stoechiometrice pe baza ecuațiilor reacțiilor chimice și celor referitoare la puterea calorică a combustibililor.

Pentru consolidarea cunoștințelor și formarea competențelor, înaintea testului de evaluare rezolvă exercițiile și problemele propuse.

APLICAȚII

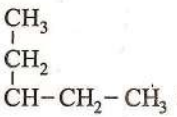
1) Denumește hidrocarburile reprezentate prin formulele:

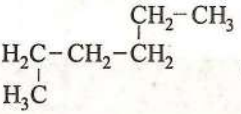
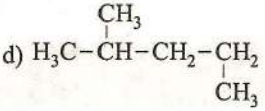
a) $H_3C-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH_2}-CH_3$; b) $\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{CH}}}}-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_2-CH_2-CH_3$; c) $H_3C-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\underset{|}{CH}}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH_2}-CH_3$;

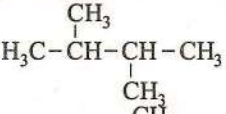
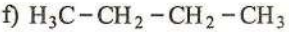
d)  ; e)  ; f) $H_3C-CH_2-\underset{\underset{CH_2-CH_2-CH_3}{|}}{CH}-CH_2-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH_2}-CH_3$.

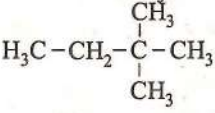
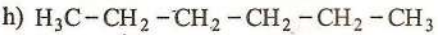
2) Scrie formulele plane ale hidrocarburilor care au denumirile:
a) 4–etil-3,5–dimetilnonan;
b) 4–terț-butilheptan;
c) metilciclobutan.

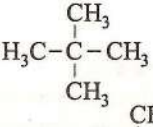
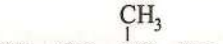
3) Selectează dintre formulele plane de mai jos pe cele care sunt:
(i) echivalente; (ii) izomere de catenă

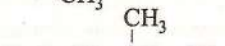
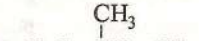
a)  b)

c)  d) 

e)  f) 

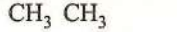
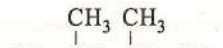
g)  h) 

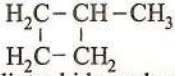
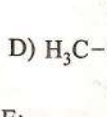
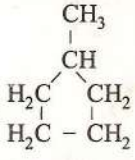
i)  j) 

k)  l) 

4) Denumește alcanii reprezentanți în exercițiul anterior.

5) Se consideră formulele plane ale hidrocarburilor saturate:

A)  B) 

C)  D)  E) 

Care dintre hidrocarburile A, B, C, D, E:
a) este izomeră cu pentanul; b) are cea mai lungă catenă; c) are denumirea rațională terminată în propan; d) poate să formeze doi izomeri monocloruraţi; e) necesită cea mai mică cantitate de oxigen la combustia completă (pe mol de hidrocarbură).

6) Care dintre fracțiunile conținute în petrol are cel mai mare conținut în % C (masă)?
A) motorina; B) benzina ușoară; C) kerosenul; D) nafta; E) parafina.

7) Se poate considera că 100 moli izooctan se găsesc în aproximativ 16 L benzină. Calculează: a) numărul de moli de oxigen pentru arderea a 16 L benzină; b) volumul de CO_2 (c.n.) degajat în atmosferă, exprimat în L, după consumul unui rezervor de benzină al unui autoturism cu capacitatea de 40 L.

8) Găsește denumirile corecte pentru următoarele reprezentări simplificate ale unor hidrocarburi saturate:

a) ; b) ; c) ; d) ; e) ; f)

9) Scrie ecuațiile reacțiilor chimice care au loc la următoarele transformări:

a) etan $\xrightarrow[h\nu]{+Cl_2\,(echimolecular)}$?; b) ciclohexan $\xrightarrow[h\nu,\,temp]{+Br_2\,(echimolecular)}$?

10) Scrie ecuațiile reacțiilor chimice pentru combustia completă a hidrocarburilor:
a) ciclobutan; b) 3–metilpentan; c) izohexan.

11) Scrie formulele plane și denumirile compușilor organici rezultați la:
a) cracarea și dehidrogenarea izopentanului; b) clorurarea etanului cu exces de clor.

12) Prin arderea benzinei considerată ca fiind formată numai din izooctan, C_8H_{18}, se furnizează energia necesară pentru punerea în mișcare a automobilelor. Simplificat, explicația este următoarea: arderea benzinei are loc în cilindrul motorului, presiunea va crește în urma arderii și va deplasa pistonul cilindrului, iar această mișcare va fi transmisă roților mașinii. Arderea are loc cu oxigenul din aer, iar energia degajată în urma arderii mărește temperatura de la 300K la aproximativ 1500K. Stabilește:
a) ecuația reacției de ardere a benzinei; b) dacă mărirea presiunii este determinată de modificarea numărului de moli de gaz sau de creșterea temperaturii.

13) Se arde un amestec de 10 mL hidrocarbură gazoasă și 40 mL oxigen (condiții normale). După condensarea apei, rezultă 25 mL gaze care sunt trecute prin soluție de KOH, volumul reducându-se la 5 mL. Determină formula moleculară a hidrocarburii.

14) Se ard cu oxigen, în exces, 10 mL amestec gazos de propan-butan (condiții normale) dintr-o butelie. După arderea și condensarea apei, gazele sunt trecute prin KOH (hidroxid de potasiu), volumul scăzând cu 34 mL. Determină compoziția în % volum a amestecului inițial de propan-butan.

15) Determină formula plană și denumirea alcanului cu $\mu = 86$ g/mol, care la monoclorurarea fotochimică formează doi izomeri.

16) Scrie formulele plane și denumirile alchenelor care se formează prin dehidrogenare din: a) 2,2-dimetilbutan; b) 2,3-dimetilpentan.

17) Propanul este utilizat drept combustibil pentru buteliile de voiaj:
a) scrie ecuația reacției de combustie a propanului; b) calculează numărul de moli de CO_2 format prin arderea a 5kg propan; c) calculează volumul de O_2 (c.n.) necesar arderii propanului.

18) Calculează căldura degajată la arderea a 4,5g CH_4, la presiune constantă.
($\Delta H = -802$ kJ·mol^{-1}).

TEST DE EVALUARE

1. Scrie formulele plane și denumirile celor 9 alcani cu formula moleculară C_7H_{16}.
2. Definește noțiunile: putere calorică, cifră octanică, cracarea alcanilor (un exemplu).
3. Explică cum acționează benzina drept combustibil la deplasarea automobilelor și necesitatea utilizării în benzină a alcanilor cu ramificații.
4. Enumeră principalele utilizări ale compușilor clorurați ai metanului.
5. Scrie formulele plane și denumirile compușilor diclorurați care pot rezulta în reacția propanului cu clor ($h\nu$).
6. Calculează volumul de aer (20% O_2) consumat de un autoturism ce parcurge 100 km, dacă se consideră că benzina este formată numai din *izo*octan, iar autoturismul consumă 6,4 L benzină pentru distanța considerată (100 moli de *izo*octan se găsesc în 16 L benzină).
7. Într-un procedeu pentru sinteza acetilenei o parte din metanul introdus se arde pentru obținerea căldurii necesare. Dacă a rezultat o cantitate de căldură $Q = 57000$ kcal la un randament caloric de 60%, ce volum de metan (condiții normale) s-a utilizat la ardere?
($q_{CH_4} = 39730 kJ/m^3$).

Conținuturi
- ✓ Nomenclatura alchenelor.
- ✓ Structura alchenelor.
- ✓ Tipuri de izomerie la alchene: de catenă, de poziție, geometrică.
- ✓ Obținerea alchenelor din produsele rezultate la distilarea primară a petrolului.
- ✓ Proprietățile fizice ale alchenelor.
- ✓ Proprietățile chimice ale alchenelor:
  - adiția;
  - oxidarea;
  - substituția alilică;
  - polimerizarea.
- ✓ Mase plastice.
- ✓ Utilizările etenei.

Numeroase obiecte și substanțe utilizate zilnic în viața noastră se obțin din alchene: sticle, pungi, discuri, CD-uri, vase de bucătărie, detergenți și multe altele.

Olefine = făcătoare de ulei (lb. latină *oleum faciens*), întrucât unele alchene în reacție cu clorul formează lichide uleioase.

O nomenclatură mai veche utilizează sufixul **-ilenă**.

2.2. ALCHENE (Olefine)

2.2.1. *Definiție. Nomenclatură*

*Hidrocarburile **aciclice nesaturate** care conțin în molecula lor, pe lângă legăturile covalente simple* $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$ *și* $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-H$ *o legătură covalentă dublă* $\diagdown\!\!\diagup C=C\diagdown\!\!\diagup$, *se numesc **alchene.***

Alchenele pot prezenta, asemănător alcanilor, catenă:
- liniară (***n*-alchene**)
- ramificată (***izo*alchene**)

Nomenclatura alchenelor utilizează regulile aplicate la denumirea alcanilor, cu precizările:

¨ sufixul **-an** se înlocuiește cu sufixul **-enă**:

ex.: **etan** → **etenă**, **propan** → **propenă**;

¨ la alchenele cu mai mult de trei atomi carbon, se indică poziția legăturii duble prin atomul de carbon care are cea mai mică cifră (din numerotarea catenei principale) pentru această legătură:

ex.: $H_3C-CH=CH-CH_2-CH_3$ **2-pentenă**

¨ alchenele cu catenă ramificată se denumesc după regulile învățate la alcani, precizând și poziția legăturii duble:

$$CH_2=CH-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_3$$

3-metil-1-pentenă

Tabelul 2.10. prezintă comparativ denumirile primilor termeni din seria alcanilor și alchenelor.

Nr. atomi carbon	ALCANI			ALCHENE		
	Formula moleculară	**Formula plană**	**Denumire**	**Formula plană**	**Formula moleculară**	**Denumire**
1C	CH_4	CH_4	Metan	–	–	–
2C	C_2H_6	H_3C-CH_3	Etan	$H_2C=CH_2$	C_2H_4	Etenă
3C	C_3H_8	$H_3C-CH_2-CH_3$	Propan	$H_2C=CH-CH_3$	C_3H_6	Propenă
4C	C_4H_{10}	$H_3C-(CH_2)_2-CH_3$	Butan	$H_2C=CH-CH_2-CH_3$	C_4H_8	1-Butenă
				$H_3C-CH=CH-CH_3$		2-Butenă
		$H_3C-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3$	*Izo*butan	$H_2C=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}-CH_3$		2-metilpropenă (Izobutenă)

Tabelul 2.10. Denumirile unor alcani și alchene

ACTIVITATE INDIVIDUALĂ 1

Stabileşte legătura dintre numărul atomilor de carbon şi hidrogen (formula generală) utilizând formulele moleculare ale alchenelor. Compară cu formula generală a alcanilor.

R: Alchenele au formula generală C_nH_{2n}, $n \geq 2$; au cu doi atomi de hidrogen mai puţin faţă de alcanii cu acelaşi număr de atomi de carbon (C_nH_{2n+2}) datorită prezenţei dublei legături.

Aplicaţie 1

Denumeşte alchenele reprezentate prin următoarele formule plane:

a) $H_2C=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$; b) $H_3C-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}=CH-CH_2-CH_3$

c) $H_2C=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-CH_3$; d) $H_2C=\underset{\displaystyle CH_2-CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}-CH_2-CH_3$

R: a) 1-hexena; b) 2-metil-2-pentena;
c) 2,3-dimetil-1-butena; d) 2-etil-1-butena

Asemănător alcanilor, prin îndepărtarea formală a atomilor de hidrogen din moleculele alchenelor se obţin grupe hidrocarbonate –radicali (tabelul 2.11).

Formula şi denumirea alchenei	Formula şi denumirile radicalilor monovalenţi	
etenă $H_2C=CH_2$	$H_2C=CH-$	etenil (vinil)
propenă $H_2C=CH-CH_3$	$-HC=CH-CH_3$	1-propenil
	$H_2C=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}-$	2-propenil
	$H_2C=CH-CH_2-$	3-propenil (alil)

Tabelul 2.11. Formulele şi denumirile radicalilor monovalenţi ai etenei şi propenei.

2.2.2. *Structura alchenelor*

$$\rangle C \overset{\pi}{\underset{\sigma}{\equiv}} C \langle$$

Legătura dublă este formată din două legături, care nu sunt echivalente:

– **o legătură** σ, formată prin **întrepătrunderea de-a lungul axelor** a câte unui orbital ce provine de la fiecare atom de carbon;

– **o legătură** π, formată prin **întrepătrunderea laterală** a celor doi orbitali *p* proveniţi de la fiecare atom; orbitalul molecular π se află într-un plan perpendicular pe planul legăturilor σ (fig. 1).

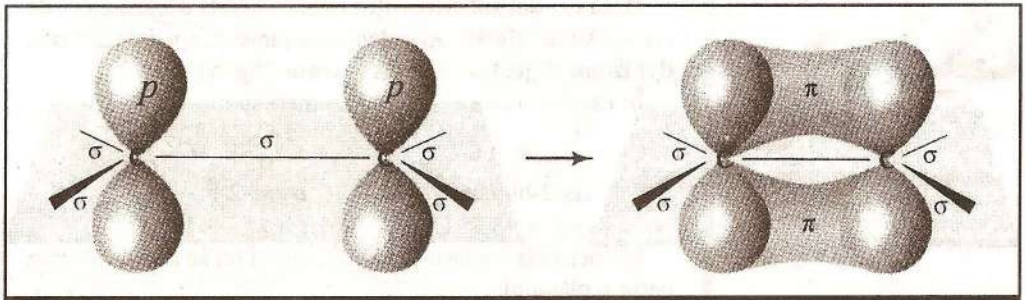


Fig. 1. Structura legăturii duble.

Geometria **legăturii duble este trigonală** cu unghiul de 120° , lungimea acesteia este 1,33Å şi cei doi atomi de carbon sunt situaţi în acelaşi plan. Cei patru atomi de hidrogen din molecula etenei se află în acelaşi plan cu atomii de carbon.

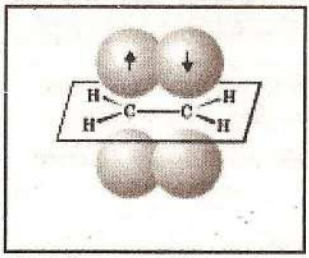
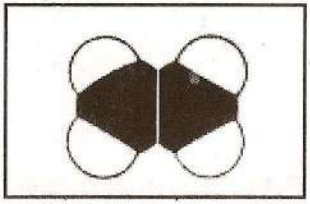


Fig. 2 Structura etenei.



Modelul compact al etenei.

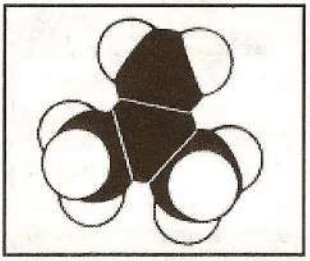


Fig. 3 Modelul compact al izobutenei.

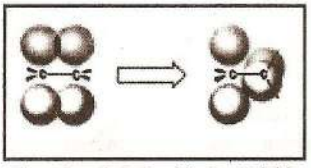


Fig. 4 Rotația în jurul legăturii duble cu unghi de 90° determină ruperea legăturii.

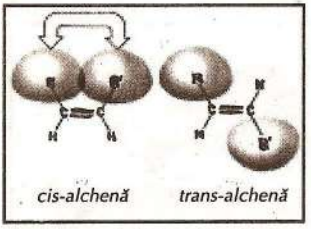


Fig. 5 Izomerii cis-trans ai alchenelor.

Izomerii *cis-trans* sunt stabili și pot fi transformați unul în celălalt numai în condiții energice (temperatură, lumină).

Etena are molecula plană (fig. 2) și conține o legătură dublă $>C=C<$ și patru legături simple C – H.

Ceilalți atomi de carbon din moleculele alchenelor cu mai mult de doi atomi de carbon, neimplicați în legătura dublă, au geometrie tetraedrică asemănătoare alcanilor (fig. 3)

Legătura dublă nu permite rotația atomilor pe care îi leagă (fig. 4).

Ruperea legăturii π necesită o cantitate de energie mai mică decât energia necesară desfacerii legăturii σ (întrepătrunderea laterală a orbitalilor nu este la fel de puternică ca cea axială). Din acest motiv, **alchenele sunt mai reactive decât alcanii,** participă mai ușor la mai multe tipuri de reacții chimice.

2.2.3. *Tipuri de izomerie la alchene*

– **Izomeria de catenă** – asemănătoare alcanilor, apare începând de la alchena cu patru atomi de carbon.

$H_2C=CH-CH_2-CH_3$ 1-butenă

$H_2C=C(CH_3)-CH_3$ *izo*butenă

– **Izomeria de poziție** – este determinată de poziția legăturii duble în moleculele alchenelor cu mai mult de trei atomi de carbon:

$H_2C=CH-CH_2-CH_3$ 1-butenă (butena-1)

$H_3C-CH=CH-CH_3$ 2-butenă (butena-2)

Aplicație 2

Scrie formulele plane și denumirile alchenelor cu catenă normală (liniară) care au formula moleculară C_6H_{12}.

R: $H_2C=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ 1-hexenă

$H_3C-CH=CH-CH_2-CH_2-CH_3$ 2-hexenă

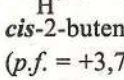
$H_3C-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_3$ 3-hexenă

– **Izomeria geometrică** (izomeria etilenică)

Acest tip de izomerie **apare deoarece legătura dublă nu permite rotația liberă a atomilor** pe care îi leagă.

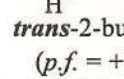
Dacă **cei doi substituenți** care se leagă la același atom de carbon **sunt diferiți,** apar două aranjamente spațiale diferite, **doi izomeri geometrici: cis** și **trans** (fig. 5).

În cazul 2–butenei, cei doi izomeri sunt:



cis-2-butena

(*p.f.* = +3,7° C)



trans-2-butena

(*p.f.* = +1° C)

Izomerii **cis** = substituenții de același fel se află de aceeași parte a planului.

Izomerii **trans** = substituenții de același fel se află deoparte și de alta a planului dublei legături.

Izomerii geometrici au proprietăți fizice diferite și se deosebesc uneori semnificativ și prin comportamentul lor chimic din cauza poziției diferite a substituenților.

Activitate individuală 2

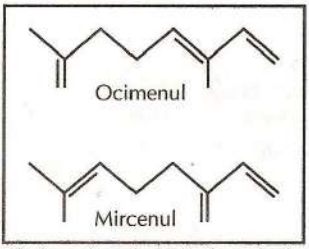
Scrie formulele plane şi denumirile alchenelor izomere cu formula moleculară C_5H_{10} (cinci structuri). Care dintre acestea prezintă izomerie geometrică? Scrie şi formulele plane ale celor 5 cicloalcani izomeri cu alchenele C_5H_{10}.

2.2.4. *Starea naturală a alchenelor. Obţinere*

Spre deosebire de alcani, **alchenele se întâlnesc relativ rar în natură.** Petrolul nu conţine alchene. În regnul vegetal se găsesc hidrocarburi cu mai multe legături duble (poliene), precum şi alţi compuşi cu diverse funcţiuni organice ce conţin şi legături $\rangle C = C \langle$ (alcooli, aldehide, acizi, grăsimi etc.).

Alchenele se obţin **în cantităţi mari în procesele de prelucrare a petrolului, în reacţiile de cracare şi dehidrogenare** a fracţiunilor rezultate la distilarea primară.

Alchenele au aceeaşi formulă moleculară cu cicloalcanii C_nH_{2n}.

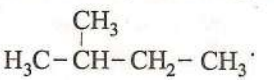


Ocimenul se găseşte în frunzele de busuioc, iar mircenul în uleiul de Myrcia acris. Indică denumirea raţională a acestora.

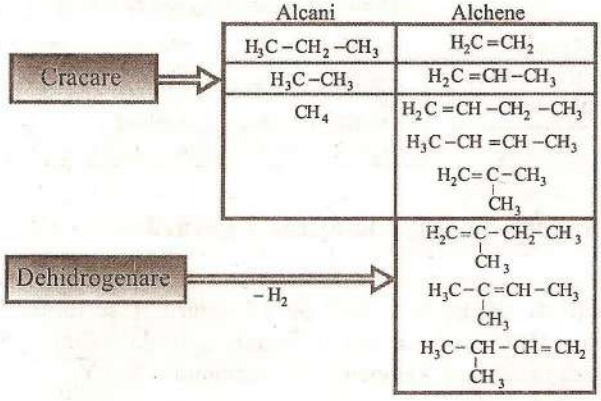
Aminteşte-ţi!
Cracarea şi dehidrogenarea alcanilor.

Activitate individuală 3

Scrie formulele plane şi denumirile produşilor rezultaţi la cracarea şi dehidrogenarea *izo*pentanului,



R: Prin ruperea legăturilor C–C şi C–H din *izo*pentan se pot forma:



Etena are acţiune narcotică, fiind mult timp utilizată ca anestezic rapid; s-a renunţat la folosirea ei în acest scop deoarece formează cu oxigenul amestecuri explozive într-un interval larg de concentraţii (5–25%).

2.2.5. *Proprietăţile fizice ale alchenelor*

Fiind hidrocarburi cu molecule nepolare, proprietăţile fizice sunt asemănătoare cu cele ale alcanilor:

– termenii inferiori ai seriei sunt gaze la temperatura camerei, termenii mijlocii ($C_5 - C_{15}$) sunt lichizi, iar cei superiori sunt solizi;

– punctele de fierbere cresc odată cu mărirea numărului atomilor de carbon (fig. 6); ca şi în cazul alcanilor, volatilitatea creşte cu ramificarea; izomerii *cis* au punctele de fierbere mai mari decât izomerii *trans* din cauza polarităţii mai mari a izomerilor *cis;*

– în general, valorile punctelor de topire şi de fierbere sunt mai mici decât ale alcanilor corespunzători;

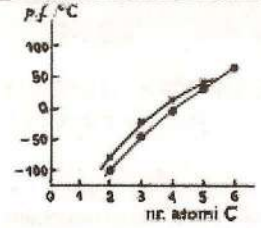


Fig. 6. Variația punctelor de fierbere ale alchenelor în funcție de numărul atomilor de carbon.

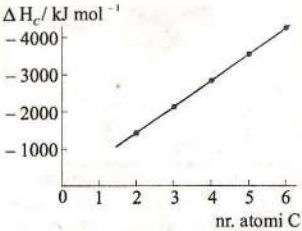


Fig. 7. Variația entalpiilor de combustie a alchenelor în funcție de numărul atomilor de carbon.

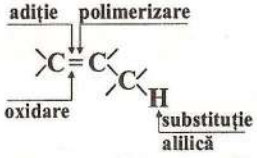
$>C \overset{\sigma}{=} C<$

Energiile de disociere a legăturii

– π aprox. 250kJ·mol^{-1}

– σ aprox. 350kJ·mol^{-1}

Reactivitatea mărită a alchenelor face posibilă utilizarea lor ca materii prime în sinteza multor substanțe utile în viața cotidiană: solvenți, cosmetice, antigelanți, poliesteri, detergenți, saci, ambalaje, etc.



– având molecule nepolare, alchenele sunt insolubile în apă, dar solubile în solvenți organici.

Tabelul 2.12. prezintă câteva proprietăți fizice ale primilor termeni din seria alchenelor.

Nume	Formula moleculară	Stare de agregare (25° C)	Punct de topire (° C)	Punct de fierbere (° C)	Densitate (g · cm^{-3})
Etenă	C_2H_4	gaz	–169	–102	0,610 (L)
Propenă	C_3H_6	gaz	–185	–48	0,514 (L)
1-butenă	C_4H_8	gaz	–185	–6	0,595 (L)
2-butenă	C_4H_8	gaz	–139	3	0,621 (L)
1-hexenă	C_6H_{12}	lichid	–139	64	0,673

Tabelul 2.12. Constante fizice ale alchenelor.

Valorile entalpiilor de combustie cresc odată cu numărul atomilor de carbon (fig. 7).

2.2.6. *Proprietățile chimice ale alchenelor*

Prezența legăturii duble determină o reactivitate mărită a alchenelor comparativ cu cea a alcanilor. Energia necesară pentru desfacerea legăturii π este mai mică decât cea utilizată la ruperea legăturii σ din alcani. Din această cauză, alchenele participă la un număr mai mare de reacții chimice.

Principalele reacții chimice ale alchenelor

→ **adiția** (desfacerea legăturii π);

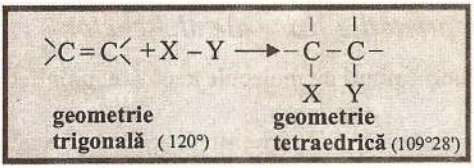
→ **oxidarea** (reacții în prezența oxigenului);

→ **polimerizarea** (poliadiție);

→ **substituția în poziția alilică** (poziția vecină legăturii duble C = C)

Reacții de adiție la dubla legătură

Reacțiile care au loc cu **desfacerea legăturii** π se numesc **reacții de adiție.** În urma ruperii legăturii π se formează două legături σ (câte una la fiecare atom de carbon) prin fixarea celor două fragmente ale reactantului X – Y.



Alchenele dau reacții de adiție cu un număr mare de reactanți: **hidrogen**; **halogeni** (Cl_2, Br_2); **hidracizi** (HCl, HBr, HI); **oxiacizi** (H_2SO_4, HNO_3); **apă** (catalizatori), acizi hipohalogenoși etc.

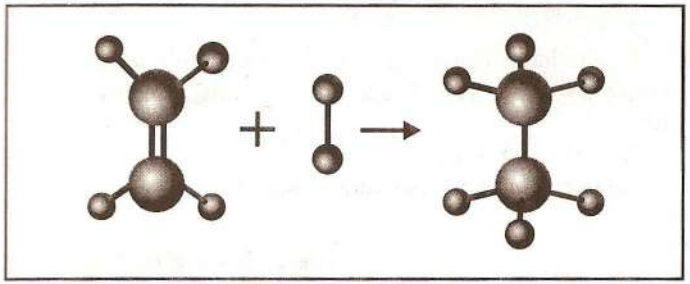
➢ **Hidrogenarea alchenelor** are loc cu formarea **alcanilor.**

$$>C=C< + H_2 \longrightarrow -\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-$$

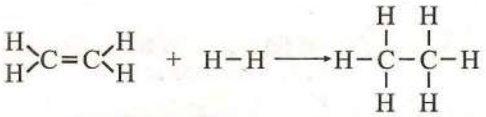
$$\underset{\text{alchenă}}{C_nH_{2n}} + H_2 \rightarrow \underset{\text{alcan}}{C_nH_{2n+2}}$$

Condiții:
- catalizatori: Ni, Pt, Pd –fin divizate
- temperatură: aprox. 200° C
- presiune (mărită sau normală)

Adiția hidrogenului la etenă este reprezentată schematic în figura de mai jos.



etenă + H–H ⟶ etan



Mărirea presiunii favorizează procesul de hidrogenare a alchenelor, întrucât volumul de gaz inițial este dublu față de cel final.

ACTIVITATE INDIVIDUALĂ 4

Pe baza cunoștințelor dobândite la chimie în clasa a X-a, explică rolul catalizatorului și tipul catalizei la hidrogenarea alchenelor (fig. 8).

R: **Hidrogenarea etenei** (alchenelor) este un proces de **cataliză eterogenă** (reactanții și catalizatorul au stări de agregare diferite); catalizatorii sunt substanțe care măresc viteza de reacție, micșorând energia de activare a sistemului.

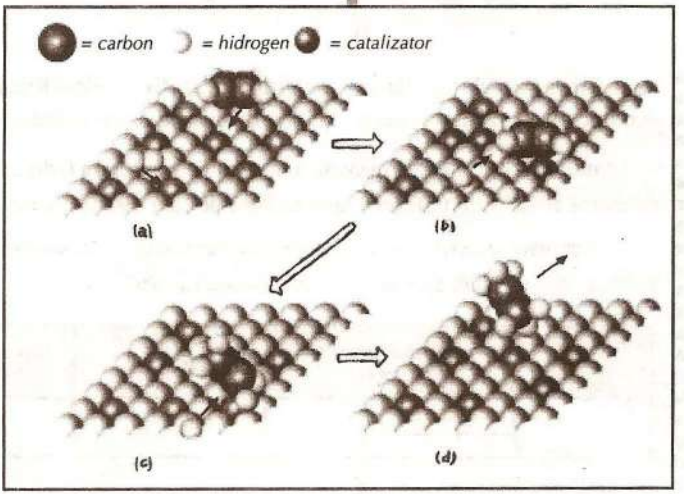


Fig. 8. Mecanismul adiției hidrogenului la etenă: a) adsorbția H_2 și a C_2H_4 la suprafața catalizatorului; b) desfacerea legăturii H – H; c) formarea legăturilor C – H; d) desorbția etanului.

În zilele noastre, hidrogenarea catalitică a dublei legături $>C=C<$ este utilizată, de exemplu, pentru obținerea **margarinei.** Uleiurile vegetale (floarea soarelui, măsline, alune) au în structura lor legături duble $>C=C<$. Prin hidrogenarea uleiurilor (compuși nesaturați) se obțin grăsimi vegetale solide (compuși saturați). Aceste grăsimi purificate, amestecate cu lapte, vitaminele A și D, coloranți alimentari și alți aditivi se comercializează sub diferite tipuri de **margarină.**

Știai că...?

... obținerea comercială a margarinei a fost un real succes al industriei chimice alimentare (anul 1910).

ACTIVITATE INDIVIDUALĂ 5

Scrie ecuațiile reacțiilor de hidrogenare a alchenelor izomere cu formula moleculară C_4H_8. Denumește alcanii rezultați.

➢ **Adiția halogenilor la alchene** duce la formarea compușilor dihalogenați vicinali:

$$>C=C< + X_2 \longrightarrow -\overset{|}{\underset{X}{C}}-\overset{|}{\underset{X}{C}}-$$ compus dihalogenat vicinal

X = Cl, Br, I

Reactivitatea halogenilor în reacția de adiție la hidrocarburile nesaturate crește în același sens cu electronegativitatea lor:

$I_2 < Br_2 < Cl_2 < F_2$

De exemplu, la temperatura camerei:

Vaporii de 1,2-dicloroetan sunt iritanți pentru căile respiratorii și pentru mucoasa oculară; aceștia provoacă conjunctivita, scăderea acuității vizuale.

$H_2C=CH_2 \xrightarrow{+F_2(g)}$ **explozie,** cu formare de CF_4

$H_2C=CH_2 \xrightarrow{+I_2/CCl_4}$ **adiție foarte lentă,** cu formare de 1,2 - diiodoetan, CH_2I-CH_2I

$$H_2C=CH_2+Cl_2 \xrightarrow{\text{rapid}} \underset{\text{1,2-dicloroetan}}{H_2C(Cl)-CH_2(Cl)}$$

Adiția bromului la alchene constituie **o reacție de identificare** (test de nesaturare) a acestora, deoarece în prezența alchenei, soluția de apă de brom galben-brună se decolorează.

Pentru verificarea experimentală a testului de nesaturare (adiția bromului) la alchene este necesară obținerea etenei (sau utilizarea unei alchene de care dispune laboratorul).

Pe parcursul activităților experimentale efectuate de elevi sau profesor, observațiile și concluziile se vor nota într-un tabel care poate avea următoarea rubricație:

Denumirea activității experimentale	Substanțe și ustensile	Observații	Ecuația reacției chimice	Concluzii și importanță

ACTIVITATEA EXPERIMENTALĂ DEMONSTRATIVĂ

(1) Obținerea etenei din etanol (în absența unei alte alchene în laborator). Se realizează instalația din fig. 9. Într-un balon se introduce prin picurare un amestec format din **5mL etanol și 15mL H_2SO_4 concentrat** (atenție la dizolvarea H_2SO_4). Pentru omogenizarea amestecului, se adaugă o jumătate de spatulă de nisip sau sulfat de aluminiu anhidru. Tubul de sticlă pentru ieșirea gazului degajat trece prin dopul cu care este astupat gâtul balonului și este legat printr-un cauciuc de două vase spălătoare pentru a purifica etena: primul conține sol. H_2SO_4 (50%) și al doilea soluție de NaOH (15%). Balonul se încălzește

OPTIONAL

cu grijă şi se culege etena gazoasă în eprubeta plină cu apă, răsturnată într-un cristalizator cu apă. Dezlocuirea apei din eprubetă constituie dovada obţinerii etenei. Cu etena obţinută (se culeg 2-3 eprubete care se astupă cu dopuri de cauciuc) se vor demonstra unele din proprietăţile sale chimice. Se poate obţine etenă, încălzind cu grijă, şi prin eliminarea celor două vase spălătoare.

Ecuaţia reacţiei este:

$$\underset{\text{etanol}}{H_3C-CH_2-OH} \xrightarrow[150^\circ-200^\circ C]{H_2SO_4} \underset{\text{etenă}}{H_2C=CH_2} + H_2O$$

(2) **Activitate experimentală. Adiţia bromului la etenă**

Etena obţinută în experimentul anterior se barbotează într-o eprubetă ce conţine apă de brom brun-gălbuie. Se observă decolorarea soluţiei prin adiţia bromului la etenă. Completează tabelul activităţii experimentale cu observaţiile celor două experimente.

Ecuaţia reacţiei este:

$$H_2C=CH_2 + Br_2 \longrightarrow \underset{\text{1,2-dibromoetan}}{\overset{Br\ \ Br}{|\quad|}\ H_2C-CH_2}$$

ACTIVITATE INDIVIDUALĂ 6

a) Calculează densitatea etenei faţă de aer.

b) Explică de ce eprubeta în care se culege etena trebuie răsturnată.

c) Scrie formulele plane şi denumirile produşilor rezultaţi prin adiţia bromului la 2-butenă, *izo*butenă şi 2-pentenă.

➢ **Adiţia hidracizilor la alchene** are loc cu formarea unor compuşi monohalogenaţi:

$$\rangle C=C\langle + HX \longrightarrow -\overset{|}{\underset{X}{C}}-\overset{|}{\underset{H}{C}}-$$

X = Cl, Br, I

Reactivitatea hidracizilor în reacţia de adiţie la alchene creşte în ordinea:

HCl < HBr < HI, în acelaşi sens cu tăria hidracizilor.

La **alchenele substituite simetric**, adiţia hidracizilor **nu este orientată:**

$$H_2C=CH_2 + HCl \rightarrow \underset{\text{cloroetan (kelen)}}{CH_3-CH_2Cl}$$

La **alchenele substituite asimetric**, adiţia hidracizilor **are loc orientat,** respectându-se **regula lui Markovnikov:**

Când o moleculă de HX se adiţionează la o alchenă substituită asimetric, X se leagă la atomul de carbon al legăturii duble care are un număr mai mic de atomi de hidrogen (este mai sărac în hidrogen).

OPŢIONAL

Atenţie!
Dizolvarea H_2SO_4 conc. este puternic exotermă.

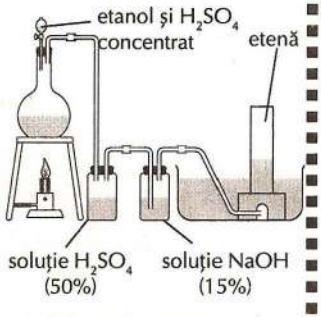
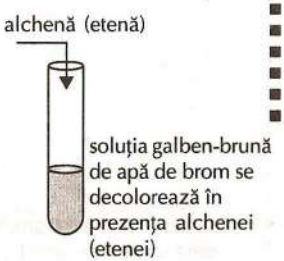


Fig. 9. Pentru obţinerea etenei se utilizează instalaţia în care se încălzeşte etanol cu exces de H_2SO_4 conc. şi material poros (nisip sau $Al_2(SO_4)_3$).



Adiţia bromului la alchene serveşte la recunoaşterea alchenelor şi dozarea lor (când se folosesc soluţii de brom de concentraţii cunoscute).

Atât adiţia halogenilor, cât şi a hidracizilor foloseşte ca metodă de obţinere a compuşilor halogenaţi.

Tăria hidracizilor creşte în ordinea : HCl < HBr < HI

anestezic (kelen)

CH_3-CH_2-Cl

agent de etilare

$R-CH=CH-R$ *alchena substituită simetric*
$R-CH=CH_2$ *alchena substituită asimetric*

$$R-CH=CH_2 + HX \longrightarrow R-\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}-CH_3;\quad H_3C-CH=CH_2 + HCl \longrightarrow H_3C-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-CH_3;$$

2-cloropropan
(clorură de *izo*propil)

$$H_2C=\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}-CH_3 + HBr \longrightarrow H_3C-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}-CH_3$$
$$\underset{\displaystyle Br}{|}$$

2-bromo-2-metilpropan
(bromură de *terț*-butil)

Dintre hidracizi, numai HBr se poate adiționa în prezența peroxizilor.

În prezența peroxizilor (ex. Na_2O_2), adiția acidului bromhidric la alchenele cu dubla legătură marginală are loc invers regulii lui Markovnikov:

$$H_2C=CH-CH_2-CH_3 + HBr \longrightarrow \begin{cases} \xrightarrow{\text{peroxizi}} H_2C-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH_2}}-CH_2-CH_3 \\ \longrightarrow H_3C-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_3 \end{cases}$$

1-bromobutan

2-bromobutan

Hidratarea alchenelor constituie o metodă importantă pentru obținerea alcoolilor.

➢ **Hidratarea alchenelor** (adiția apei la alchene) are loc cu formarea **alcoolilor:**

$$\rangle C=C\langle + HOH \xrightarrow{H^+} -\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}}-$$

alcool

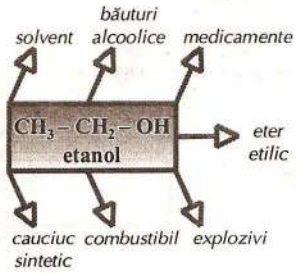
Reacția **are loc în cataliză acidă**, în prezența acizilor tari (H_2SO_4, HNO_3 etc.). Utilizarea acidului sulfuric duce mai întâi la obținerea **sulfaților acizi de alchil,** care prin **hidroliză** formează **alcooli.**

$$H_2C=CH_2 + HOSO_3H \longrightarrow H_3C-CH_2-OSO_3H$$

sulfat acid de etil

$$H_3C-CH_2-OSO_3H + HOH \longrightarrow H_3C-CH_2-OH + H_2SO_4$$

etanol



La alchenele substituite asimetric, se aplică regula lui Markovnikov:

$$H_2C=CH-CH_3 + HOSO_3H \longrightarrow H_3C-\underset{\displaystyle OSO_3H}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

sulfat acid
de *izo*propil

$$H_3C-\underset{\displaystyle OSO_3H}{\underset{|}{CH}}-CH_3 + HOH \longrightarrow H_3C-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3 + H_2SO_4$$

2-propanol
(alcool *izo*propilic)

În industrie, adiția apei la alchene are loc în **cataliză eterogenă** în prezența unor oxizi metalici depuși pe silice – ca suport, la 250°–300° C și 300 atm sau în prezența unui catalizator de H_3PO_4 (acid fosforic):

$$\underset{\text{etenă}}{H_2C=CH_2} + HOH \longrightarrow \underset{\text{etanol}}{H_3C-CH_2-OH}$$

Cu cât alchena este mai substituită, adiția are loc mai ușor (cu viteză mai mare).

Activitate individuală 7

Completează și denumește produșii de reacție pentru următoarele transformări:

$$H_2C=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}-CH_3 + HOH \xrightarrow{H^+}$$

$$H_2C=CH-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{\underset{\displaystyle |}{C}}}}-CH_3 + HBr \longrightarrow$$

$$H_3C-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}-CH_3 + Cl_2 \longrightarrow$$

$$H_2C=CH-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-CH_3 + HOH \xrightarrow{H^+}$$

➢ **Adiția sulfitului acid de sodiu** la alchene ($NaHSO_3$) formează săruri de sodiu ale acizilor sulfonici:

$$R-CH=CH_2 + NaHSO_3 \longrightarrow R-\underset{\displaystyle SO_3Na}{\overset{\displaystyle |}{C}}-CH_3$$

Reacția este utilizată industrial pentru obținerea **detergenților ionici** atunci când radicalul hidrocarbonat are un număr mare de atomi de carbon (peste 10 atomi).

Reacția de substituție în poziția alilică

În mod obișnuit, clorul și bromul se adiționează la legătura dublă $\rangle C=C\langle$. **Atomii de hidrogen** din **poziția alilică sunt mai reactivi** decât ceilalți atomi de hidrogen legați la atomii de carbon tetraedrici; din acest motiv, **ei pot fi substituiți selectiv, la temperatură mare.**

$$H_2C=CH-CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{500^\circ C} \underset{\text{clorură de alil}}{H_2C=CH-\underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle |}{CH_2}}} + HCl$$

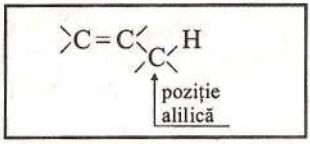
Activitatea individuală 8

Scrie formulele plane și denumirile compușilor monoclorurați rezultați prin substituție alilică la clorurarea termică a 3-metil-2-pentenei.

Reacții de oxidare ale alchenelor

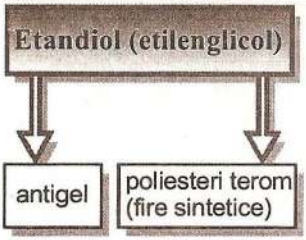
În prezența oxigenului, alchenele formează compuși diferiți, în funcție de condițiile utilizate:

Detergenți.



Oxidarea alchenelor cu $KMnO_4/Na_2CO_3$ (reactiv Baeyer) constituie un test de identificare a hidrocarburilor nesaturate.

OPTIONAL



➢ **Oxidarea în condiții blânde** are loc în prezența unei soluții de permanganat de potasiu, slab alcalinizată ($KMnO_4/Na_2CO_3$ – reactiv Baeyer) **cu desfacerea legăturii** π (hidroxilare); produșii reacției sunt **dioli vicinali.**

$$>C=C< + [O] + H_2O \xrightarrow{KMnO_4/Na_2CO_3} -\overset{|}{\underset{OH}{C}}-\overset{|}{\underset{OH}{C}}-$$

dioli vicinali

$$H_2C=CH_2 + [O] + H_2O \xrightarrow{KMnO_4/Na_2CO_3} H_2C(OH)-CH_2(OH)$$

etandiol (etilenglicol)

În reacția de oxidare cu reactiv Baeyer, soluția violetă de $KMnO_4$ se decolorează și apare un precipitat brun de dioxid de mangan, MnO_2.

ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

Oxidarea etenei cu reactiv Baeyer

- Prepară un amestec format din volume egale de soluție $KMnO_4$ 0,5% și Na_2CO_3 0,5%. Amestecul are culoarea violet intens.
- Introdu într-o eprubetă aproximativ 5mL din acest amestec și barbotează etena obținută din etanol. Soluția violetă se decolorează și apare precipitatul brun de MnO_2. Notează observațiile în tabelul activității experimentale.

ACTIVITATE INDIVIDUALĂ 9

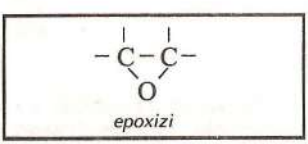
1) Stabilește prin metoda redox coeficienții reacției care a avut loc în experimentul de mai sus.
2) Calculează echivalentul gram *Eg* al $KMnO_4$ în acest caz.
3) Scrie ecuația reacției de oxidare cu reactiv Baeyer a propenei. Denumește produsul organic rezultat.

R: 1) $3\overset{-2}{H_2C}=\overset{-2}{CH_2}+2K\overset{+7}{Mn}O_4+4H_2O \rightarrow 3H_2\overset{-1}{C}(HO)-\overset{-1}{C}H_2(OH)+2\overset{+4}{Mn}O_2\downarrow_{\text{pp. brun}}+2KOH$

2) $Eg_{redox}=\frac{\mu_{KMnO_4}}{3}; E_{KMnO_4}=\frac{158}{3}=52,(6)$

3) $H_2C=CH-CH_3+[O]+H_2O \rightarrow H_2C(HO)-CH(OH)-CH_3$

1,2 -propandiol



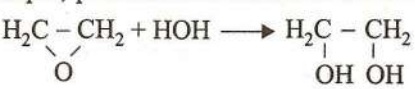
Epoxietanul este un gaz (*p.f.*12°C) inflamabil și exploziv, solubil în apă și în solvenți organici.

În industrie, oxidarea blândă a etenei are loc prin adiție de O_2, în condiții catalitice (Ag fin divizat la 200° C):

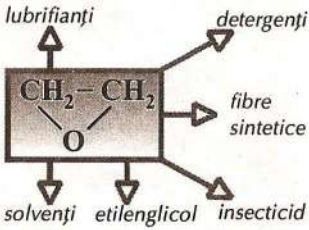
$$H_2C=CH_2 + 1/2O_2 \xrightarrow[200°\,C,\ 10\ atm]{Ag} H_2C(O)-CH_2$$

epoxietan (etilenoxid)

Epoxietanul este un compus **cu reactivitate mare** (ciclul de trei atomi nu este stabil) şi participă la sinteza unui **număr mare de compuşi organici** cu importanţă practică. De exemplu, prin hidroliză formează etandiolul.

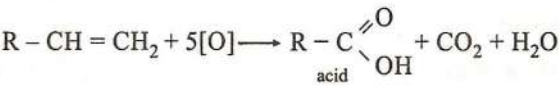


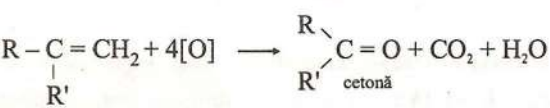
Epoxipropanul ($H_2C-CH-CH_3$), obţinut prin oxidarea propenei, se utilizează pentru obţinerea **spumelor poliuretanice.**



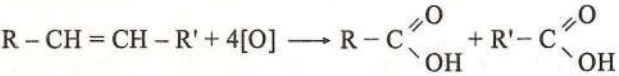
➢ **Oxidarea degradativă** (cu ruperea legăturii duble) are loc în **prezenţa $KMnO_4$** (permanganat de potasiu) **sau $K_2Cr_2O_7$** (dicromatul de potasiu) **în mediu acid** (H_2SO_4); se formează **acizi carboxilici sau cetone,** în funcţie de structura alchenei.

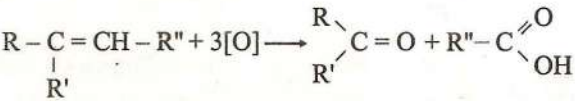
În aceste reacţii, oxigenul este furnizat de agenţii oxidanţi, conform reacţiilor:

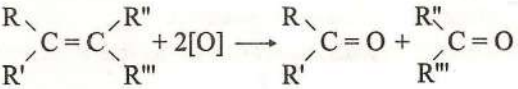




Dacă legătura dublă este marginală, se formează alături de compuşii organici, CO_2 şi H_2O.

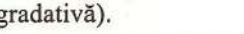




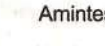


ACTIVITATE INDIVIDUALĂ 10

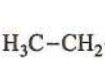
1) Completează produşii reacţiilor de oxidare în prezenţa $KMnO_4/H_2SO_4$; denumeşte compuşii organici formaţi (oxidare degradativă).



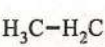
Aminteşte-ţi!



Denumirea se formează prin adăugarea sufixului **-oic** la numele alcanului precedat de numele **acid.**



Denumirea se formează cu sufixului **-onă** la numele alcanului corespunzător:



$$H_3C-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH_2+[O]\rightarrow$$

$$H_3C-CH=CH-CH_2-CH_3+[O]\rightarrow$$

$$H_3C-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH-CH_3+[O]\rightarrow$$

$$H_3C-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}-CH_3+[O]\rightarrow$$

2) Care dintre structurile de alchene oxidate în exercițiul precedent folosește o cantitate minimă de agent oxidant?

Oxidarea degradativă este utilizată pentru stabilirea poziției legăturii duble în molecula unei alchene. Se izolează acizii sau cetonele formate a căror structură este mai ușor de determinat, deoarece au molecule mai mici.

ACTIVITATE INDIVIDUALĂ 11

Determină structura și denumirea alchenelor care prin oxidare cu $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$ formează:
(a) acid etanoic și acid propanoic;
(b) butanonă și acid etanoic.

R: (a) $H_3C-CH=CH-CH_2-CH_3$ 2-pentenă

(b) $H_3C-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH-CH_3$ 3-metil-2-pentenă.

OPȚIONAL

Aldehidele își formează denumirea cu sufixul **-al** la numele hidrocarburii:

$H_3C-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix}$ etanal

$\begin{smallmatrix}H\\H\end{smallmatrix}\!\!>C=O$ metanal

$H_3C-CH_2-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix}$ propanal

➢ **Oxidarea degradativă** se poate realiza și cu ajutorul ozonului, O_3 o formă alotropică a oxigenului. Se formează ozonide, care prin hidroliză reductivă (în prezența unor agenți reducători) generează aldehide și/sau cetone, în funcție de structura alchenei.

$$R-CH=C\begin{smallmatrix}\nearrow R'\\ \searrow R''\end{smallmatrix}+O_3 \xrightarrow{(1)} R-\underset{\displaystyle O}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle R'''}{\underset{|}{C}}\begin{smallmatrix}\nearrow R''\\ \searrow R'''\end{smallmatrix} \xrightarrow{(2)}$$

ozonida

$$\xrightarrow[H_2O]{(2)} R-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix} + \begin{smallmatrix}R'\\R''\end{smallmatrix}\!\!>C=O + H_2O_2$$

aldehidă cetonă apă oxigenată

(1) O_3 în alcool; (2) reducerea cu H_2O/Zn (hidroliză reductivă).

➢ **Arderea alchenelor** are loc asemănător alcanilor (cu formare de CO_2, H_2O și căldură), dar cu o flacără mai luminoasă:

$$C_2H_4(g)+3O_2(g)\rightarrow 2CO_2(g)+2H_2O(g);\ \Delta H=-1411\,kJ\cdot mol^{-1}$$

Deși combustia lor este puternic **exotermă, alchenele nu sunt utilizate drept combustibil deoarece:**

– **sunt mai valoroase ca materii prime,** pentru obținerea unui număr mare de compuși organici cu importanță deosebită;

– la combustia incompletă **se formează mai mult negru de fum** (funingine) decât în cazul alcanilor, deci **sunt mai poluante.**

Reacția de polimerizare. Masele plastice

Omul, cu ingeniozitatea sa (pătrunzând în tainele „moleculelor-gigant"), a reușit să prepare mai întâi în laborator și apoi la scară industrială, pe cale sintetică, materiale cu însușiri surprinzătoare, capabile să concureze cu succes metalele, lemnul, porțelanul, mătasea, bumbacul, inul, pielea, blănurile etc.

Când folosești o sticlă sau o pungă de polietilenă, cizme de cauciuc, haină de vinilin, porți lentile de contact sau scapi din greșeală telefonul și nu se sparge, beneficiezi de una din proprietățile polimerilor din care este confecționat obiectul respectiv.

Dacă **etena gazoasă** se încălzește (la aprox. 300° C) la presiune mare, se obține **o substanță solidă**, mai mult sau mai puțin transparentă, cu aceeași compoziție procentuală ca a etenei, dar cu masa moleculară mult mai mare (aprox. 50 000) față de masa etenei (28). Acest produs, numit **polietenă (polietilenă),** este rezultatul unei reacții de adiție repetată, numită **polimerizare.**

$$n H_2C=CH_2 \rightarrow -\overbrace{CH_2-CH_2}-\overbrace{CH_2-CH_2}-\overbrace{CH_2-CH_2}-\ldots$$

sau

$$n H_2C=CH_2 \rightarrow (-CH_2-CH_2-)_n$$

monomer; grad de polimerizare; polimer; n = sute, mii

Reacția de polimerizare este procesul prin care mai multe molecule mici ale unei substanțe nesaturate (**monomer**) se unesc, formând un compus macromolecular (**polimer**).

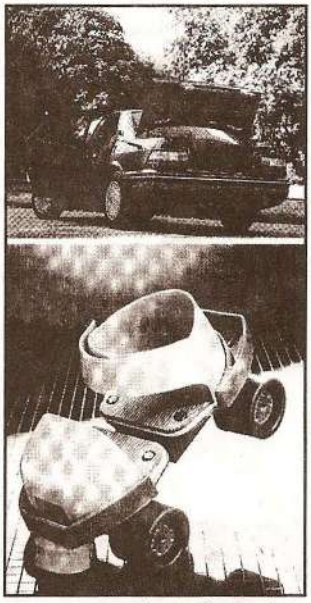
În funcție de condițiile de lucru, n poate avea diferite valori.

Polimeri:

– inferiori (oligomeri), $n = 2 - 10$ (dimeri, trimeri, ...)

– superiori (înalți), n = sute, mii

Dacă se adaugă polimerilor înalți aditivi chimici (materiale auxiliare), se obțin **masele plastice.**



Numeroase produse utilizate zilnic sunt confecționate din materiale plastice.

Termenul polimer derivă din lb. greacă (*poly* = multe și *meros* = părți).

Moleculele monomerului și polimerului au aceeași formulă brută.

$$n = \frac{M_{polimer}}{M_{monomer}}$$

n = grad de polimerizare.

$M_{polimer}$ = masa moleculară a polimerului.

$M_{monomer}$ = masa moleculară a monomerului.

Aditivi chimici

- **Antioxidanţi:** împiedică degradarea chimică a polimerului în prezenţa oxigenului.
- **Stabilizatori ultravioleţi:** protejează polimerul împotriva decolorării.
- **Plastifianţi:** măresc flexibilitatea compusului macromolecular, facilitând prelucrarea lui.
- **Lubrifianţi:** reduc problemele de frecare.
- **Pigmenţi:** se adaugă pentru obţinerea culorii dorite.
- **Materiale de umplutură:** măresc rezistenţa mecanică şi duritatea polimerului (grafit, fibre de sticlă, făină de lemn, negru de fum etc.)

POLIMERI

mase plastice | **elastomeri (cauciucuri)** | **fibre sintetice**

Ştiai că...?

... obţinerea maselor plastice a început în jurul anului 1860, după ce firma americană Phelan &Collander, care se ocupa de producerea mingilor de biliard, a oferit un premiu de 10 000$ celui care va descoperi un substituent pentru fildeşul din care erau făcute mingile.

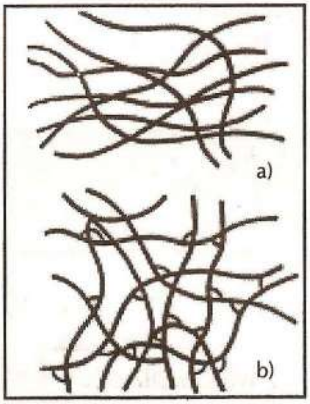


Fig. 10 a) termoplaste; b) termorezistente

Polimerii cu cele mai multe aplicaţii practice sunt produşii de polimerizare ai **monomerilor vinilici:**

$$H_2C = \underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}$$

X → **rest hidrocarbonat (radical):** $-CH_3$, $-C_2H_5$, $-C_6H_5$ etc.

X → **grupă funcţională:** $-Cl$, $-CN$, $-O-CO-CH_3$ etc.

$$n\,H_2C = \underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}} \longrightarrow \left(CH_2 - \underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}} \right)_n$$

monomer vinilic — polimer

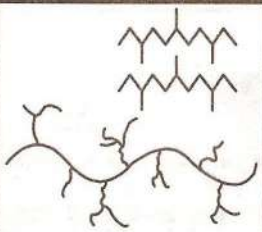
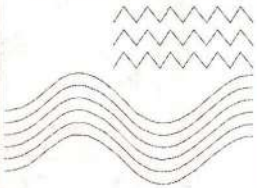
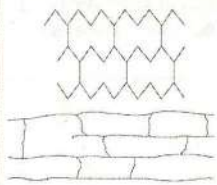
Proprietăţile şi utilizările materialelor plastice depind de:
- natura grupei X;
- valoarea gradului de polimerizare (n);
- condiţiile de reacţie.

Principalele proprietăţi ale polimerilor înalţi (n = sute, mii), care fac posibilă înlocuirea cu succes a compuşilor naturali sau a celor obţinuţi din alte materii prime sunt:

- ⇨ rezistenţă faţă de acţiunea substanţelor chimice şi agenţilor atmosferici (aer, vapori de apă, microorganisme);
- ⇨ izolatori termici şi electrici;
- ⇨ rezistenţă ridicată la rupere, îndoire, întindere;
- ⇨ insolubili, în solvenţi obişnuiţi;
- ⇨ impermeabili (nu absorb şi nu reţin apa);
- ⇨ termoplastici – prezintă elasticitate şi se pot prelucra prin presare şi turnare, pot fi trasi în foi şi fire (fig. 10 a).

Atenţie! Masele plastice la încălzire puternică ard şi eliberează vapori toxici.

Principalele proprietăţi ale polimerilor sunt determinate de structura lanţului macromolecular (tabelul 2.13).

Caracteristicile polimerilor	Polimeri cu catenă ramificată	Polimeri liniari	Polimeri reticulari
			
Polimeri obținuți din monomeri vinilici cu ...	**catenă ramificată**	**catenă liniară**	**catenă neramificată cu legături intercatenare (reticulari)**
Catenele sunt:	depărtate ←	→	apropiate foarte mult
Densitatea este:	mică	mare	foarte mare
Forțele van der Waals:	slabe	puternice	foarte puternice (pentru că sunt foarte multe)
Punctele de topire:	joase	înalte	foarte înalte
Duritatea polimerilor, comportarea la încălzire:	moi și flexibili; rezistență scăzută la întindere	mai tari, mai puțin flexibili, devin moi prin încălzire; se pot modela, prezintă elasticitate (**termoplaste**)	foarte tari, rigizi, refractari, casanți; rezistenți la încălzire (legături puternice între lanțuri) nu se pot remodela la temperatură (**termorigide**)

Tabelul 2.13. Proprietățile polimerilor în funcție de structura lor.

Prelucrarea materialelor plastice se realizează prin diferite procedee, în funcție de proprietățile polimerului (rigiditate, rezistența la șoc, suplețe, elasticitate, transparență, densitate mică etc.).

Cele mai utilizate metode pentru obținerea maselor plastice sunt:

– **Prelucrarea prin injecție** (fig. 11) – este un procedeu utilizat pentru obținerea unor obiecte ca: **echipamente de construcții, ambalaje, carcasele aparatelor radio-TV** etc.

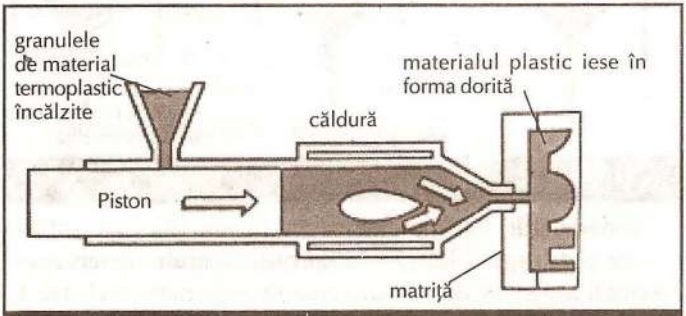
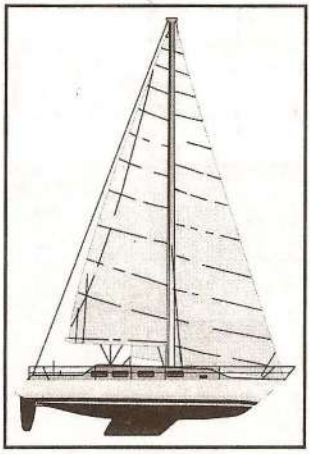


Fig. 11. Prelucrarea prin injecție.

Uneori, în timpul prelucrării, masele plastice sunt amestecate cu gaze pentru obținerea unor **spume elastice** de densitate joasă, utilizate pentru **izolarea termică a clădirilor, pentru izolarea împotriva zgomotelor, pentru ambalaje.**

Masele plastice întărite cu fibră de sticlă sunt suficient de puternice pentru a putea fi folosite la fabricarea caroseriilor auto sau la carenele bărcilor.



A calandra = a trece un material printr-un calandru, în vederea subțierii, netezirii acestuia; **calandru** = mașină de lucru cu mai mulți cilindri rotitori prin care trece forțat un material pentru a fi calandrat.

– **Prelucrarea prin extrudere** (fig. 12) – este o metodă folosită pentru obținerea **fibrelor textile, țevilor și a izolatorilor electrici (cabluri).**

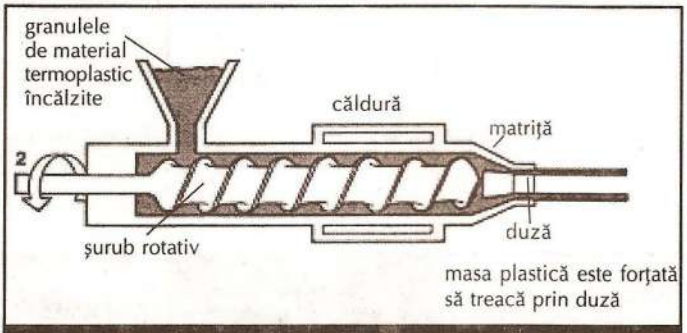


Fig. 12. Prelucrarea prin extrudere.

– **Prelucrarea prin calandrare** (fig. 13) – este utilizată pentru fabricarea **foliilor, podelelor, acoperișurilor, scaunelor de mașină** etc.

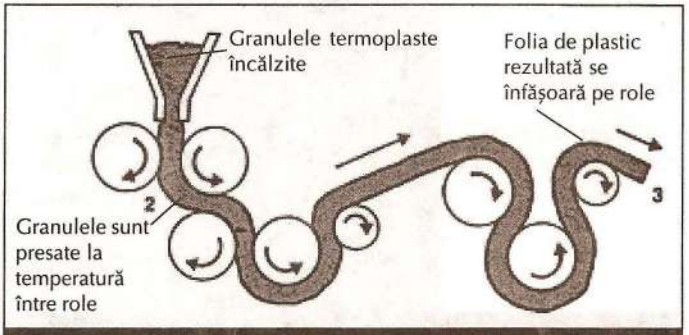

Granulele termoplaste încălzite
Folia de plastic rezultată se înfășoară pe role
2
3
Granulele sunt presate la temperatură între role

Fig. 13. Prelucrarea prin calandrare.

– **Matrița de presare pentru materialele termorezistente** (fig. 14) – cele mai multe materiale termorezistente se prelucrează prin compresie (presare).

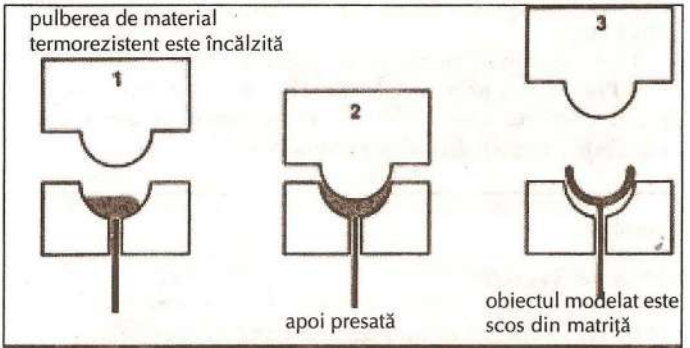
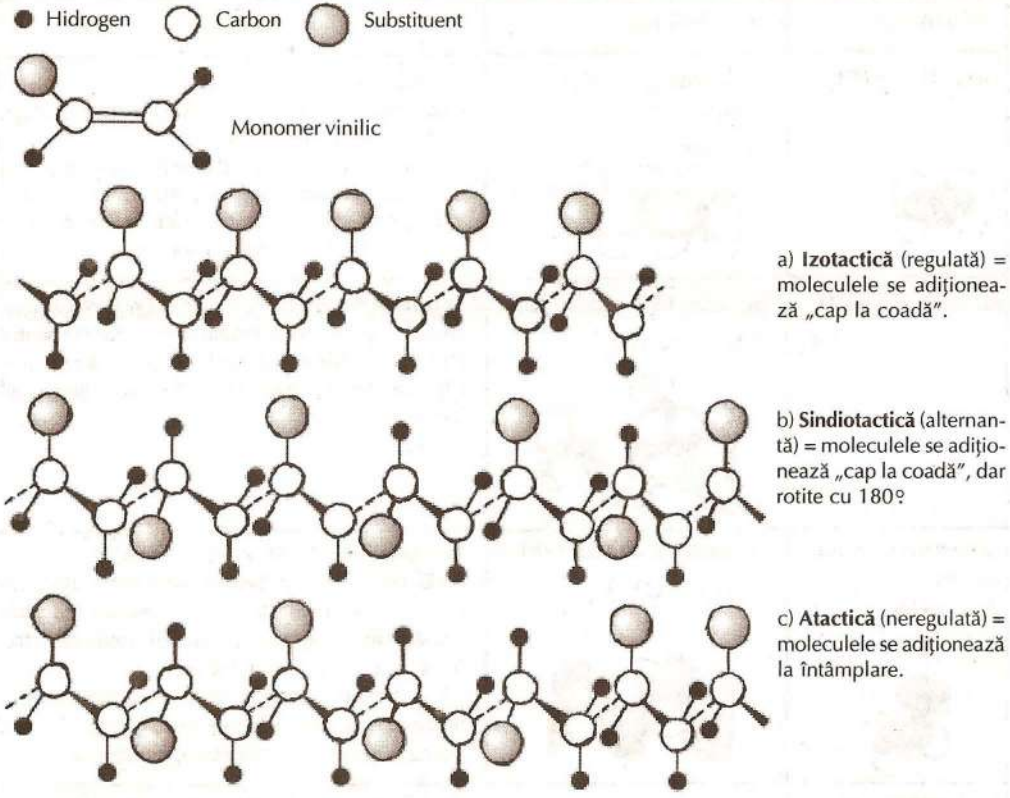


Fig. 14. Prelcurarea prin presare.

Proprietățile fizico-mecanice ale polimerilor sunt influențate și de **regularitatea configurației lanțului macromolecular.** În funcție de modul în care se leagă moleculele când formează lanțul macromolecular, se disting trei configurații:



a) **Izotactică** (regulată) = moleculele se adiționează „cap la coadă".

b) **Sindiotactică** (alternantă) = moleculele se adiționează „cap la coadă", dar rotite cu 180º

c) **Atactică** (neregulată) = moleculele se adiționează la întâmplare.

În procesul de fabricație a polimerilor se urmărește găsirea condițiilor de lucru pentru obținerea unor configurații cât mai regulate. Se folosesc astfel **catalizatori stereospecifici de tip Ziegler-Natta;** aceștia sunt amestecuri de halogenuri de alchilaluminiu – clorură de titan și prin **acțiunea lor** se realizează **o regularizare cât mai avansată a lanțului macromolecular.**

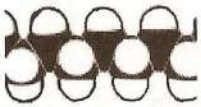
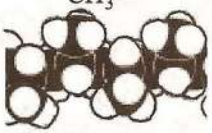
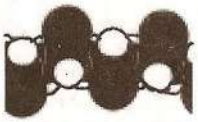
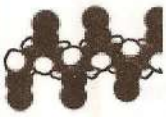
Tipul polimerului obținut este influențat și de condițiile de lucru. Astfel, polietena (polietilena) se obține în două variante (cu utilizări diferite), în funcție de condiții:

- **polietena de densitate joasă** se obține la temperatură ridicată (300°–500°C) și presiune mare (aprox. 1000 atm).
- **polietena de densitate înaltă** este fabricată la 50°–100° C, 5–20 atm și catalizator Ziegler-Natta.

Ceilalți monomeri vinilici se polimerizează în condiții catalitice (catalizator Ziegler-Natta) pentru obținerea unei structuri cât mai regulate a lanțului macromolecular.

Tabelul 2.14. prezintă polimerii vinilici mai importanți și utilizările maselor plastice rezultate din aceștia.

Chimistul german Karl Ziegler (1898–1973) și chimistul italian Giulio Natta (1903–1979) au primit premiul Nobel în chimie (1963) pentru rezultatele lor în obținerea polimerilor.

Monomer	Polimer	Utilizări
etenă: $H_2C = CH_2$	polietenă (polietilenă): $\{H_2C - CH_2\}_n$ 	**Polietilena:** – de densitate joasă se foloseşte pentru ambalaje, saci, folii, pungi, sticle etc. – de densitate înaltă este utilizată pentru obţinerea vaselor de bucătărie, a jucăriilor, ţevilor, conductelor, izolatorilor electrici, uşilor, ramelor de la ferestre, acoperişurilor etc.
propenă: $H_2C = \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}$	polipropenă (polipropilenă): $\{H_2C - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}\}_n$ 	**Polipropena** se foloseşte ca fibră pentru carpete, covoare, funii, îmbrăcăminte sport, articole pentru laborator, echipament pentru spitale care se sterilizează (nu se înmoaie la apă fierbinte), ambalaje, jucării.
cloroetenă (clorură de vinil): $H_2C = \underset{\displaystyle Cl}{\underset{\vert}{CH}}$	policlorură de vinil (PVC): $\{H_2C - \underset{\displaystyle Cl}{\underset{\vert}{CH}}\}_n$ 	În funcţie de aditivii utilizaţi, se obţine: **PVC rigid** – folosit pentru piese la instalaţii sanitare, izolatori electrici, piese pentru industria constructoare de maşini, butelii, ţevi, canistre, prize, scaune, ţevi, conducte etc. **PVC flexibil** – utilizat pentru încălţăminte, îmbrăcăminte (care imită pielea naturală), discuri, covoare, pardoseli (linoleum), izolatori electrici.
fenileten (stiren) (vinilbenzen): $H_2C = \underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{\vert}{CH}}$	polistiren: $\{H_2C - \underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{\vert}{CH}}\}_n$	**Polistirenul** este folosit pentru ambalajele obiectelor fragile, ambalarea alimentelor, izolatori pentru pereţi, căni, vase, rezervoare, izolatori termici, jucării.
cianoetenă (cianură de vinil, acrilonitril): $H_2C = \underset{\displaystyle CN}{\underset{\vert}{CH}}$	poliacrilonitril: $\{H_2C - \underset{\displaystyle CN}{\underset{\vert}{CH}}\}_n$ 	**Poliacrilonitrilul** se utilizează pentru obţinerea unor fire sintetice (PNA), covoare, ţesături şi la obţinerea cauciucului sintetic butadien-acrilonitrilic.
tetrafluoroetenă: $F_2C = CF_2$	politetrafluoroetenă (teflon): $\{F_2C - CF_2\}_n$	**Teflonul** este un material plastic cerat (puţine substanţe se opresc pe suprafaţa sa), inert, dur, neinflamabil, foarte rezistent la temperatură; datorită proprietăţilor speciale, se utilizează pentru obţinerea vaselor de bucătărie, a aparatelor de uz ştiinţific, a izolatorilor electrici, pentru acoperirea schiurilor, a rulmenţilor.

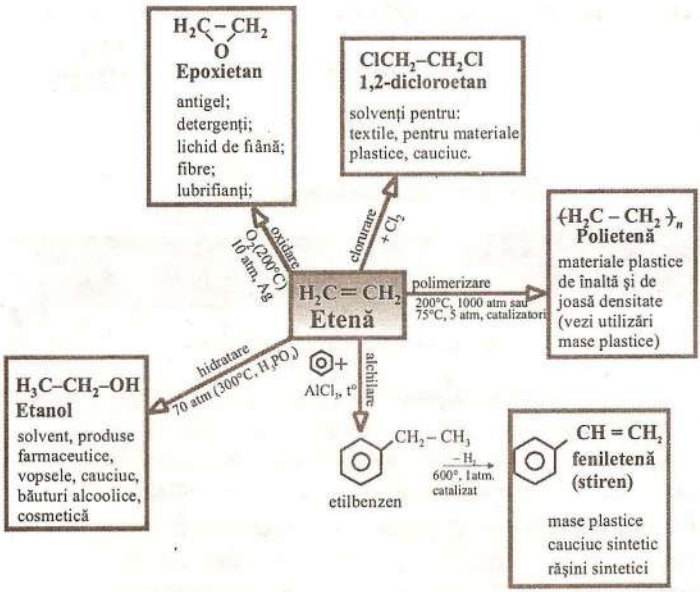
Monomer	Polimer	Utilizări
metacrilat de metil: $H_2C=C(CH_3)-COOCH_3$	polimetacrilat de metil (stiplex, Perspex, sticlă organică): $-(H_2C-C(CH_3)(COOCH_3))_n-$	Polimetacrilatul de metil este un material plastic transparent, putând fi utilizat în locul sticlei; este mai uşor de modelat decât sticla, este termorezistent, mai puţin casant.

Tabel 2.14. Principalii polimeri vinilici şi utilizărilor lor.

Astăzi, materialele plastice au luat locul în cea mai mare parte materialelor naturale, în special în industria constructoare de maşini şi în cea textilă (deşi numai 4% din petrol se transformă în mase plastice, fig. 15). Totodată, sunt mai elastice, mai rezistente şi mai ieftine decât cele naturale.

Aria largă a utilizării şi a răspândirii conduce la apariţia problemelor legate de distrugerea acestora. Materialele plastice nu sunt biodegradabile, de aceea nu sunt distruse de bacterii. Spre deosebire de metale, sticlă sau hârtii, reciclarea acestor polimeri sintetici nu este un proces economic, dar cercetări în acest scop se fac continuu. În prezent, cele mai multe deşeuri din materiale plastice sunt îngropate sau arse, vaporii fiind însă toxici.

Etena – cea mai utilizată alchenă:



Ştiai că... ?

...se estimează că peste 50% din chimiştii care lucrează în industrie au activitatea legată de polimeri.

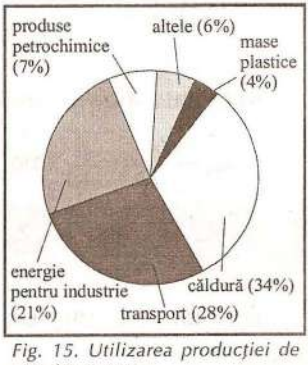
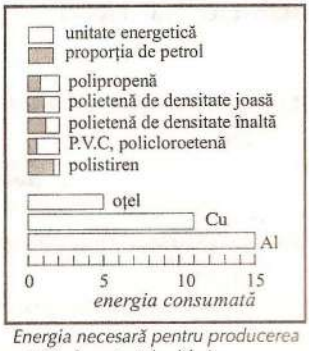


Fig. 15. Utilizarea producţiei de petrol în Europa.



Energia necesară pentru producerea a 100m³ materiale diferite

Soluțiile activităților individuale

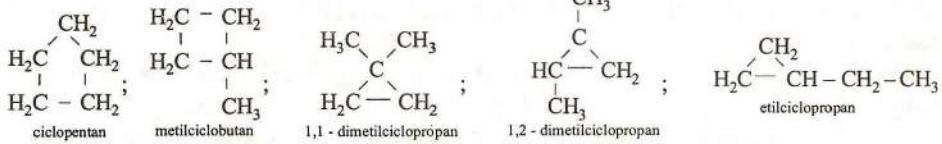
Activitate individuală 2

Alchene:

$H_2C=CH-CH_2-CH_2-CH_3$ 1-pentenă; $H_3C-CH=CH-CH_2-CH_3$ 2-pentenă(prezintă izomerie geometrică); $H_2C=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}-CH_2-CH_3$ 2-metil-1-butenă; $H_2C=CH-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-CH_3$ 3-metil-1-butenă;

$H_3C-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}=CH-CH_3$ 2-metil-2-butenă.

Cicloalcani:



Activitate individuală 5

$H_2C=CH-CH_2-CH_3 \xrightarrow{+H_2} H_3C-CH_2-CH_2-CH_3$;

1-butenă — butan

$H_3C-CH=CH-CH_3 \xrightarrow{+H_2} H_3C-CH_2-CH_2-CH_3$; $H_2C=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}-CH_3 \xrightarrow{+H_2} H_3C-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-CH_3$.

2-butenă — butan; metilpropenă (*izo*butenă) — 2-metilpropan (*izo*butan)

Activitate individuală 6

a) $d_{aer}=\frac{M_{C_2H_4}}{28,9}=\frac{28}{28,9}=0,97$; b) Etena are densitatea mai mică decât aerul;

c) $H_3C-CH=CH-CH_3+Br_2 \longrightarrow H_3C-\underset{\displaystyle Br}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-\underset{\displaystyle Br}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-CH_3$; $H_2C=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}-CH_3+Br_2 \longrightarrow H_2C-\underset{\displaystyle Br}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_3$

2,3-dibromobutan; 1,2-dibromo-2-metilpropan

$H_3C-CH=CH-CH_2-CH_3+Br_2 \longrightarrow H_3C-\underset{\displaystyle Br}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-\underset{\displaystyle Br}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-CH_2-CH_3$

2,3-dibromopentan

Activitate individuală 7

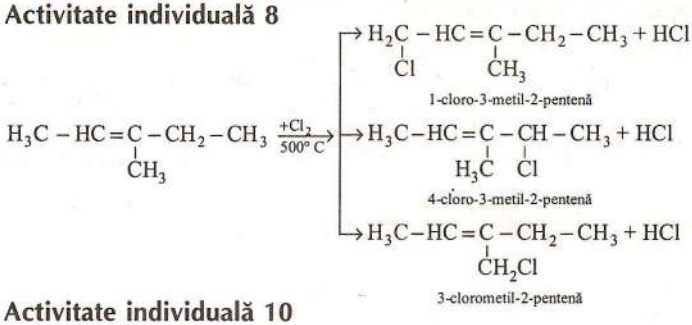
$H_2C=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}-CH_3+HOH \xrightarrow{H^+} H_3C-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_3$; $H_2C=CH-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}-CH_3+HBr \longrightarrow H_3C-\underset{\displaystyle Br}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{CH}}}}-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}-CH_3$

2-metil-2-propanol (alcool *terț*-butilic); 2-bromo-3,3-dimetilbutan

$H_3C-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}-CH_3+Cl_2 \longrightarrow H_3C-\underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-\underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_3$; $H_2C=CH-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-CH_3+HOH \xrightarrow{H^+} H_3C-\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-CH_3$

2,3-dicloro-2,3-dimetilbutan; 3-metil-2-butanol

Activitate individuală 8


H3C – HC = C – CH2 – CH3 +Cl2 500° C
H2C – HC = C – CH2 – CH3 + HCl
Cl CH3
1-cloro-3-metil-2-pentenă
H3C – HC = C – CH – CH3 + HCl
H3C Cl
4-cloro-3-metil-2-pentenă
H3C – HC = C – CH2 – CH3 + HCl
CH2Cl
3-clorometil-2-pentenă

Activitate individuală 10

1. a) $H_3C-CH=CH_2+5[O] \longrightarrow H_3C-C(=O)-OH + CO_2 + H_2O$

acid etanoic (acetic)

b) $H_3C-CH_2-C(CH_3)=CH_2+5[O] \rightarrow H_3C-CH_2-C(CH_3)=O + CO_2 + H_2O$

etilmetilcetonă (butanonă)

c) $H_3C-CH=CH-CH_2-CH_3+4[O] \rightarrow H_3C-C(=O)-OH + H_3C-CH_2-C(=O)-OH$

acid etanoic (acetic); acid propanoic (propionic)

d) $H_3C-C(CH_3)=CH-CH_3+3[O] \rightarrow H_3C-C(CH_3)=O + H_3C-C(=O)-OH$

propanonă (acetonă, dimetilcetonă); acid etanoic (acetic)

e) $H_3C-C(CH_3)=C(CH_3)-CH_3+2[O] \rightarrow 2\ (H_3C)_2C=O$

acetonă

2. e)

EVALUARE ALCHENE

După parcurgerea noțiunilor referitor la hidrocarburile din această clasă, trebuie să ai competențele necesare pentru rezolvarea testului de evaluare, pentru utilizarea cunoștințelor acumulate; în acest scop învață conținuturile esențiale precizate la începutul temei, astfel încât:

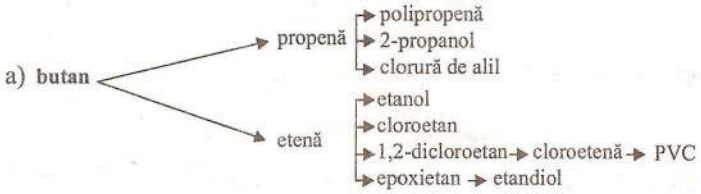
- să denumești corect alchenele, pe baza regulilor IUPAC;
- să scrii formulele plane și denumirile izomerilor, ale termenilor indicați și substanțelor care intervin pe parcursul lecțiilor;
- să explici structura alchenelor și geometria legăturii duble;
- să interpretezi proprietățile fizice pe baza interacțiilor dintre moleculele alchenelor;
- să exprimi prin cuvinte proprii sensul unor noțiuni noi (adiție, oxidare blândă și energică, polimerizare, polimer, masă plastică etc.);
- să scrii ecuațiile unor reacții chimice (adiție, oxidare blândă și energică, polimerizare) pentru alchenele indicate;

- să efectuezi activitățile experimentale solicitate;
- să interpretezi rezultatele notate în tabelul activității experimentale;
- să enumeri principalele utilizări ale alchenelor (în special etenă) și ale polimerilor;
- să rezolvi exerciții și probleme în care intervin alchene;

Pentru consolidarea cunoștințelor și formarea competențelor, înaintea testului de evaluare, rezolvă exercițiile și problemele propuse.

APLICAȚII

1. Scrie formulele plane și denumirile celor 13 alchene cu formula moleculară C_6H_{12}.
2. Scrie ecuațiile reacțiilor, precizând denumirile compușilor intermediari și condițiile de reacție pentru transformările:



3. Indică structurile alchenelor care prin oxidarea a unui mol din fiecare alchenă, în prezența $KMnO_4/H_2SO_4$, formează:

a) 2 moli acid acetic; b) 1 mol acid acetic și 1 mol acid butanoic; c) 1 mol propanoic, 1 mol CO_2 și 1mol apă; d) 2 moli propanonă.

4) Scrie reacțiile 2-metil-2-butenei și 1-metilciclopentenei cu:

a) Br_2/CCl_4; b) HCl; c) Cl_2, 500° C; d) $K_2Cr_2O_7$ / H_2SO_4; e) O_3 urmat de H_2O/Zn.

Denumește compușii formați.

5. a) Determină structura alchenei C_5H_{10} care prin hidrogenare formează *n*-pentan, iar prin oxidare cu $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$ formează un amestec de acizi carboxilici; b) Calculează coeficienții procesului redox dintre alchena identificată la punctul a) și $K_2Cr_2O_7$ / H_2SO_4 .
6. La trecerea unui amestec de 0,4 L (condiții normale) de 1-butenă, 2-butenă și *n*-butan print-un vas cu brom, masa vasului crește cu 0,56g. Calculează procentul de butan din amestec.
7. Calculează volumul soluției de $KMnO_4$ 0,2M care oxidează în mediu slab bazic 8,4g 3-hexenă.
8. Prin adiția de brom la o alchenă, procentul de hidrogen al produsului de reacție devine mai mic cu 9,93% decât al alchenei. Determină formula moleculară a alchenei.
9. Calculează volumul etenei măsurat la 2 atm și 227° C, necesar obținerii cu un randament de 60%, a 2480g etandiol de concentrație 98%.
10. La analiza a 1,4g hidrocarbură necunoscută s-a obținut în urma combustiei un gaz care a fost absorbit de 100mL soluție KOH 2M. Densitatea hidrocarburii în raport cu azotul este 2,5.

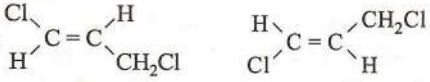
a) Determină formula moleculară a hidrocarburii; b) Scrie formulele plane și denumirile izomerilor pentru formula moleculară găsită.

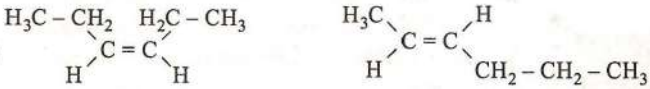
11. Polietena se obține prin polimerizarea etenei la presiune înaltă (aprox. 1000 atm) și presiune joasă (5–20 atm). Considerând că se obțin 5,6t polimer, calculează:

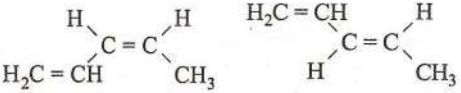
a) masa de monomer de puritate 90%, dacă randamentul reacției de polimerizare este 80%; b) volumul monomerului necesar la 10 atm și 100° C pentru obținerea celor 5,6t polimer, η=80%; c) masa molară a polimerului dacă n = 1000.

TEST DE EVALUARE

1. Identifică printre perechile de structuri următoare pe cele care reprezintă:
   (i) izomeri de structură
   (ii) izomeri geometrici
   (iii) același compus.

a) 

b) 

c) 

2. Scrie formulele plane ale alchenelor care au denumirile:
   a) 2-metil-1-butenă; b) *trans*-2-pentenă; c) *izo*butenă; d) 2,3-dimetil-2-butenă.

3. Determină formulele plane și denumirile alchenelor care prin oxidarea unui mol cu $KMnO_4/H_2SO_4$ formează:
   a) 2 moli acid propanoic; b) un mol propanonă și un mol acid etanoic.

4. (i) Scrie ecuațiile reacțiilor, precizând denumirile compușilor rezultați pentru:
   a) propenă $\xrightarrow{+Br_2/CCl_4}$; b) 1-butenă $\xrightarrow{+HCl}$; c) 2-butenă $\xrightarrow{KMnO_4/Na_2CO_3}$;
   d) *izo*butenă $\xrightarrow{+HOH/H_2SO_4}$
   (ii) Precizează care dintre procesele chimice indicate sunt reacții de identificare a alchenelor.

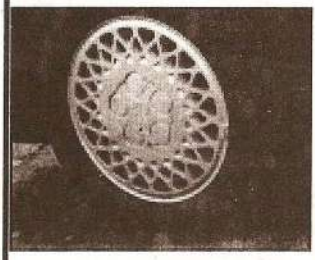
5. a) Indică principalii aditivi chimici utilizați la obținerea maselor plastice, precizând și rolul acestora.
   b) Enumeră principalele utilizări ale polietenei, indicând condițiile de obținere.

6. Epoxietanul (etilenoxidul), o materie primă importantă în industria chimică pentru obținerea detergenților, a fibrelor sintetice, antigelului etc., se fabrică industrial prin oxidarea etenei cu aer la temperatură, în condiții catalitice (Ag). Considerând că se utilizează 2358m³ etenă (c. n.) de puritate 95%, calculează:
   a) cantitatea de epoxietan (kg) obținută, de puritate 98%, dacă randamentul reacției de oxidare este 80%;
   b) volumul de aer utilizat (20% O_2), în condiții normale, dacă reacționează numai 25% din aerul introdus;
   c) masa soluției de etilenglicol obținută, de concentrație 50%, utilizată ca antigel.

EXTINDERE

CONȚINUTURI
- ✓ Nomenclatura alcadienelor.
- ✓ Structura alcadienelor.
- ✓ Tipuri de izomerie întâlnite la alcadiene.
- ✓ Obținerea butadienei și 2-metilbutadienei din produsele separate la prelucrarea petrolului.
- ✓ Proprietățile fizice ale alcadienelor.
- ✓ Proprietățile chimice ale butadienei și 2-metilbutadienei:
  - adiția;
  - oxidarea;
  - polimerizarea și copolimerizarea.
- ✓ Cauciucul natural.
- ✓ Cauciucuri sintetice.

Cauciucul natural este un polimer al unei alcadiene, 2-metilbutadiena.



Cauciucurile sintetice se obțin prin polimerizare și copolimerizare, utilizând ca materii prime alcadiene.

2.3 ALCADIENE (EXTINDERE)

2.3.1. *Definiție. Nomenclatură. Structură*

*Hidrocarburile **aciclice, nesaturate** ce conțin în molecula lor, pe lângă legături covalente simple, C – C și C – H, **două legături covalente duble** C = C, se numesc **alcadiene**.*

Alcadienele pot prezenta, ca și celelalte hidrocarburi, catene liniare și ramificate.

Nomenclatura alcadienelor se formează aplicând regulile folosite la denumirea alcanilor, cu precizările:

– sufixul **-an** se înlocuiește cu sufixul **-dienă**:

ex.: prop**an** → prop**adienă**, but**an** → but**adienă**.

– la alcadienele cu mai mult de trei atomi de carbon, ca și în cazul alchenelor, se indică poziția legăturilor duble, astfel încât cifrele utilizate pentru atomii de carbon implicați în legăturile duble să fie cele mai mici (din numerotarea catenei principale).

$$\overset{1}{H_2C}=\overset{2}{C}=\overset{3}{CH}-\overset{4}{CH_3}$$

1,2 - butadienă

$$\overset{1}{H_3C}-\overset{2}{CH}=\overset{3}{CH}-\overset{4}{CH}=\overset{5}{CH}-\overset{6}{CH_2}-\overset{7}{CH_3}$$

2,4 - heptadienă

– alcadienele cu catenă ramificată se denumesc după regulile învățate la alcani și alchene, precizând și pozițiile legăturilor duble.

$$H_2C=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}-CH=CH-CH_3$$ 2-metil-**1,3**-penta**diena**

Denumirile unor termeni din clasa alcadienelor sunt prezentate în tabelul 2.15.

Formula plană	Formula moleculară	Denumire
$H_2C=C=CH_2$	C_3H_4	prop**adienă** (alenă)
$H_2C=CH-CH=CH_2$	C_4H_6	**1,3**-but**adienă** (butadienă)
$H_2C=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}-CH=CH_2$	C_5H_8	**2**-metil-**1,3**-but**adienă** (izopren)
$H_2C=CH-CH_2-CH=CH-CH_3$	C_6H_{10}	**1,4**-hex**adienă**

Tabelul 4.1. Formulele și denumirile unor alcadiene

ACTIVITATE INDIVIDUALĂ 1

Stabilește legătura dintre numărul atomilor de carbon și de hidrogen din formula moleculară a fiecărei alcadiene. Ce formulă generală se poate scrie? Compară cu formula generală a alchenelor.

R: Alcadienele au formula generală C_nH_{2n-2}, cu doi atomi de hidrogen mai puțin decât alchenele cu același număr de atomi de carbon, deoarece au o nesaturare în plus.

Structura alcadienelor prezintă multe asemănări cu cea a alchenelor. Având două legături duble în molecula lor, structura alcadienelor va fi determinată, în general, de structura legăturii duble $(\sigma+\pi)$ întâlnită la alchene.

Molecula 1,3-butadienei este plană (fig. 1-3), cu toți atomii de carbon și de hidrogen în același plan.

Atomii de carbon neimplicați în formarea legăturilor duble au geometrie tetragonală.

2.3.2. *Izomeria la alcadiene*

Ca și alchenele, alcadienele pot prezenta izomerie de:
- poziție;
- catenă;
- geometrică.

• **Izomeria de poziție,** întâlnită la alcadiene, determină și o clasificare a acestora; aceasta este determinată de locul pe care îl ocupă în moleculă cele două duble legături.

Se disting **trei poziții** care determină existența a **trei tipuri de alcadiene:**

Legături duble:.

– **cumulate** – cele două legături duble au un atom de carbon comun:

$$\underset{\text{1,2-hexadienă}}{H_2C=C=CH-CH_2-CH_2-CH_3}$$

$$\underset{\text{2,3-hexadienă}}{H_3C-CH=C=CH-CH_2-CH_3}$$

– **conjugate** – cele două legături duble sunt separate printr-o legătură simplă (σ) C – C.

$$\underset{\text{1,3-hexadienă}}{H_2C=CH-CH=CH-CH_2-CH_3}$$

$$\underset{\text{2,4-hexadienă}}{H_3C-CH=CH-CH=CH-CH_3}$$

– **izolate (disjuncte)** – cele două legături duble sunt separate prin mai multe legături simple (σ) C – C.

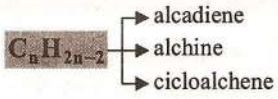
$$\underset{\text{1,4-hexadienă}}{H_2C=CH-CH_2-CH=CH-CH_3}$$

$$\underset{\text{1,5-hexadienă}}{H_2C=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2}$$

• **Izomeria de catenă** apare la termenii care conțin minim cinci atomi de carbon.

$$\underset{\text{1,3-pentadienă}}{H_2C=CH-CH=CH-CH_3}\ ; \qquad \underset{\text{2-metil-1,3-butadienă}}{H_2C=\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}-CH=CH_2}$$

• **Izomeria geometrică** apare, ca și în cazul alchenelor, datorită frânării rotației libere a atomilor de carbon ce unesc legătura dublă. Dacă este îndeplinită condiția de neidentitate a substituenților de la același atomi de carbon, alcadienele prezintă izomerie geometrică (*cis-trans*).



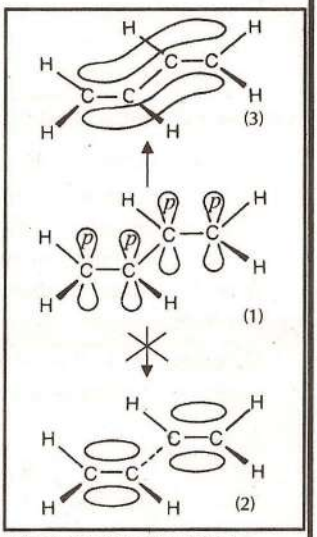


Fig. 1. Structura butadienei
(1) orbitali *p* ai atomilor de carbon; (2) nu se formează legături π localizate; (3) legături π sunt delocalizate.

Alcadienele cu legături duble cumulate se mai numesc și cumulene (alene).

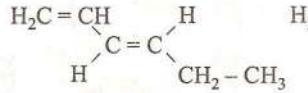
EXTINDERE

ACTIVITATE INDIVIDUALĂ 2

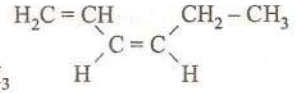
Analizează dacă 1,5-hexadiena și 1,3-hexadiena prezintă izomeri geometrici. În caz afirmativ, scrie formulele acestora.

R: $\underset{\text{1,5-hexadiena}}{H_2C=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2}$ nu prezintă izomeri geometrici deoarece substituenții de la atomii de carbon implicați în legăturile duble sunt identici.

$\underset{\text{1,3-hexadiena}}{H_2C=CH-CH=CH-CH_2-CH_3}$ prezintă izomerie geometrică la una din cele două legături, care posedă substituenți diferiți:



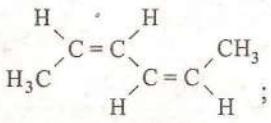
trans–1,3-hexadiena



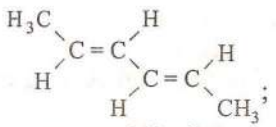
cis–1,3-hexadiena

Alcadienele care au substituenți diferiți la ambele legături duble pot prezenta pentru fiecare legătură dublă izomeri geometrici.

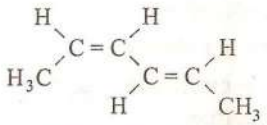
De exemplu, $\underset{\text{2,4-hexadiena}}{H_3C-CH=CH-CH=CH-CH_3}$ prezintă trei izomeri geometrici:



cis, cis-2,4-hexadienă



trans, trans-2,4-hexadienă



cis,trans (trans, cis)-2,4-hexadienă

Datorită prezenței aceloraşi substituenți la cele două legături duble, 2,4-hexadiena are o structură simetrică şi izomerul *cis-trans* este acelaşi cu *trans-cis*.

Dacă substituenții prezenți la cele două legături duble sunt diferiți, alcadiena nu are structură simetrică şi va prezenta patru izomeri geometrici.

$\underset{\substack{\text{alcadienă cu}\\ \text{legături duble conjugate}}}{R-CH=CH-CH=CH-R'}$ → **trei** izomeri geometrici dacă: R=R′; **patru** izomeri geometrici dacă: R≠R′

ACTIVITATE INDIVIDUALĂ 3

Scrie şi denumeşte izomerii geometrici ai 2,4-heptadienei.

Dintre alcadiene, prezintă interes practic deosebit în industria elastomerilor, două alcadiene cu legături duble conjugate:

$\underset{\substack{\text{1,3-butadienă}\\ \textbf{(butadienă)}}}{H_2C=CH-CH=CH_2}$ $\underset{\substack{\text{2-metilbutadienă}\\ \textbf{(izopren)}}}{H_2C=\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}-CH=CH_2}$

Obținerea celor două alcadiene se realizează industrial, în special prin dehidrogenarea catalitică (Fe_2O_3, Cr_2O_3 şi $t° = 600°–700°$ C) a fracțiilor C_4 şi C_5 rezultate la prelucrarea petrolului.

Dehidrogenarea alcanilor are loc în trepte, cu formarea intermediară a alchenelor corespunzătoare.

ACTIVITATEA INDIVIDUALĂ 4

Scrie ecuațiile reacțiilor de dehidrogenare catalitică a butanului și 2-metilbutanului care decurg cu formarea alcadienelor corespunzătoare.

R: $\underset{n\text{-butan}}{H_3C-CH_2-CH_2-CH_3} \xrightarrow[700^\circ C]{Fe_2O_3, Cr_2O_3} \underset{\text{butadienă}}{H_2C=CH-CH=CH_2} + 2H_2$

$$\underset{\substack{\text{2-metilbutan}}}{H_3C-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_3} \xrightarrow[650^\circ C]{Fe_2O_3, Cr_2O_3} \underset{\substack{\text{2-metilbutadienă}\\ \text{(izopren)}}}{H_2C=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}-CH=CH_2} + 2H_2$$

2.3.3. *Proprietățile fizice ale alcadienelor*

Alcadienele prezintă, în general, proprietățile fizice specifice hidrocarburilor (alcani, alchene). Butadiena, în condiții normale, este un gaz (*p.f.* = –4,7° C), iar izoprenul, un lichid (*p.f.* = +34° C). Sunt insolubile în apă, solubile în solvenți organici (hidrocarburi, compuși halogenați).

ACTIVITATE INDIVIDUALĂ 5

Compară punctele de fierbere ale celor două alcadiene (butadiena și izoprenul) cu cele ale alcanilor corespunzători.

2.3.4. *Proprietățile chimice ale alcadienelor*

Alcadienele participă la reacții chimice asemănătoare alchenelor: **adiție, oxidare, polimerizare.**

În cele ce urmează vor fi exemplificate câteva reacții chimice pentru cele două alcadiene mai importante, cu legături duble conjugate: **butadiena** și **izoprenul.**

Reacțiile de adiție au loc în condiții asemănătoare alchenelor.

Reactanții care se adiționează la alcadiene sunt aceiași ca și în cazul alchenelor.

Datorită legăturilor duble conjugate, alcadienele din această categorie participă la **reacții de adiție 1–4** la capetele sistemului nesaturat.

$$-\overset{1}{C}=\overset{2}{C}-\overset{3}{C}=\overset{4}{C}-$$

Alături de produși de adiție 1–4, se obțin și cantități variabile de produși de adiție 1–2.

➢ **Adiția hidrogenului** la butadienă poate avea loc în două etape, separabile sau nu, în funcție de natura catalizatorului.

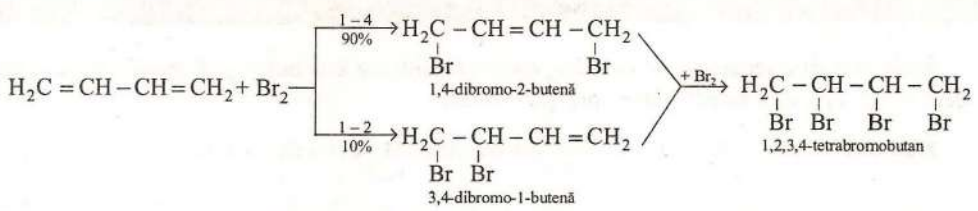
În prima etapă, adiția **1–4** are loc cu fixarea atomilor de hidrogen la cei doi atomi de carbon marginali.

$$\overset{1}{H_2C}=\overset{2}{CH}-\overset{3}{CH}=\overset{4}{CH_2} \xrightarrow{+H_2} \underset{\text{2-butenă}}{H_3C-CH=CH-CH_3} \xrightarrow{+H_2} \underset{\text{butan}}{H_3C-CH_2-CH_2-CH_3}$$

➢ **Adiția halogenilor** (clor, brom) la alcadienele conjugate are loc atât **1–4,** cât și **1–2.**

Adiția bromului la butadienă decurge preponderent ca o adiție **1–4** în prima etapă.

EXTINDERE

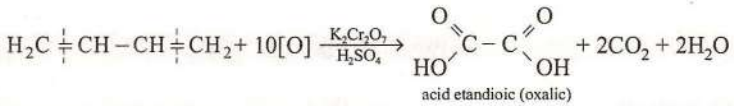


Asemănător au loc și adițiile altor reactanți studiați la alchene.

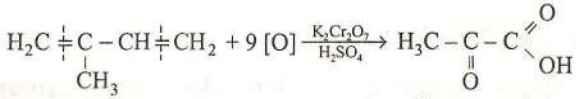
Adiția de clor este mai puțin selectivă, cei doi compuși intermediari 1–4 și 1–2 obținându-se în cantități aproximativ egale.

Reacțiile de oxidare au loc în condiții asemănătoare alchenelor, cu formarea unor compuși organici cu oxigen (de cele mai multe ori difuncționali) care servesc la determinarea poziției legăturilor duble în molecula alcadienei.

Prin oxidarea butadienei cu $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$ se formează:

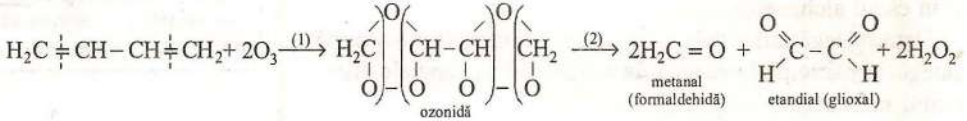


iar din izopren, în aceleași condiții:

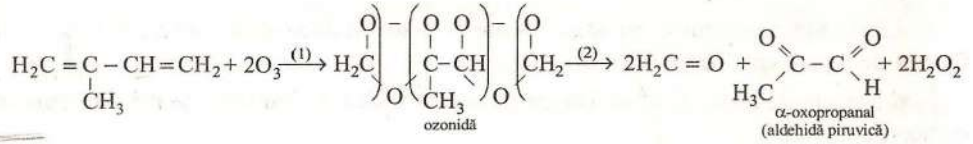


Oxidanții utilizați la oxidarea alcadienelor sunt aceiași ca și la oxidarea alchenelor:
- $KMnO_4/Na_2CO_3$ (reactiv Baeyer);
- $KMnO_4/H_2SO_4$;
- $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$;
- ozon, O_3.

Dacă oxidarea se face în prezența ozonului, se obțin compuși mono(di)carbonilici, în funcție de structura alcadienei:

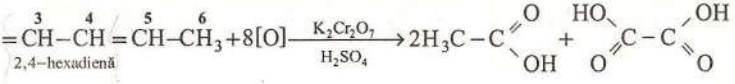


(1) O_3 în alcool; (2) reducerea cu H_2O/Zn.



ACTIVITATE INDIVIDUALĂ 6

Știind că prin oxidarea unei alcadiene cu $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$ se formează acid acetic (CH_3–COOH) și acid oxalic (HOOC–COOH) în raport molar 2:1, determină structura alcadienei.

R: 

Reacțiile de polimerizare (poliadiție) ale butadienei și izoprenului sunt deosebit de importante în industria elastomerilor; polimerizarea celor doi monomeri decurge 1–4.

$$n\,H_2C=CH-CH=CH_2 \longrightarrow \underset{\text{polibutadienă}}{\{H_2C-CH=CH-CH_2\}_n}$$

$$n\,H_2C=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}-CH=CH_2 \longrightarrow \underset{\text{poliizopren}}{\left\{H_2C-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}=CH-CH_2\right\}_n} \quad n=1500\text{–}3000.$$

Polimerii rezultați prezintă proprietăți elastice (elastomeri), asemănătoare cauciucului natural, fiind astfel utilizați în industria cauciucurilor sintetice.

Butadiena poate participa și la procese de copolimerizare cu alți monomeri vinilici, obținându-se macromolecule cu proprietăți elastice; copolimerizarea este un proces chimic foarte util pentru obținerea cauciucurilor sintetice (schematic, fig. 2).

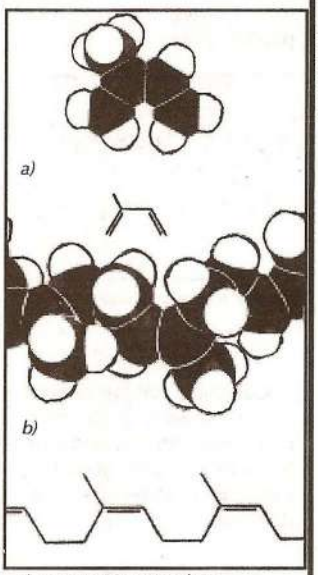
2.3.5. *Cauciucul natural*

Plantație de cauciuc în Brazilia (aprox. 2% din producția de cauciuc)

Cauciucul natural se găsește sub forma unei emulsii în sucul lăptos, numit **latex,** al unor plante (peste 500 de specii), îndeosebi tropicale (Africa de Sud, Mexic, America de Sud). Dintre plantele producătoare de cauciuc, cea mai importantă, din care se extrage cauciucul, este **Hevea brasiliensis** (seva arborelui, latexul, conține aproximativ 30–35% cauciuc), arbore originar din regiunea fluviului Amazon, dar cultivat în cantități mari și în țările Asiei de Sud-Est. Din țările Extremului Orient se asigură în cea mai mare parte (aprox. 90%) producția mondială de cauciuc natural. Cele mai întinse culturi se află în: Malaezia, Thailanda, Indonezia, India, Sri Lanka, Vietnam.

Compoziție; structură

Cauciucul natural este o hidrocarbură macromoleculară de tip poliizoprenic, cu formula brută $(C_5H_8)_n$, n variind în limite foarte largi (1000–5000). Încălzit în absența aerului, în jur de 300° C, se formează izoprenul; s-a ajuns astfel la concluzia că acesta este un **produs natural de polimerizare a izoprenului:** $\left\{H_2C-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}=CH-CH_2\right\}_n$.



a) Structura izoprenului ;
b) Structura poliizoprenului.

$$\underset{\text{monomer}}{n\,A} + \underset{\text{monomer}}{m\,B} \rightarrow \underset{\text{copolimer}}{\left[(A)_n-(B)_m\right]}$$

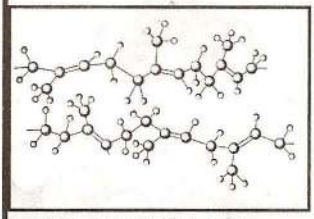
Fig. 2. Procesul de copolimerizare.

Arbore de cauciuc (Malaezia)

Indienii americani au utilizat termenul de cauciuc de la cuvântul *cahutchu* („copacul care plânge" sau „lacrimile copacului") după modul de obținere: pe coaja arborelui se face o crestătură adâncă din care se scurge în picături lichidul lăptos (latexul); în 1770, renumitul chimist Joseph Priestley (1733–1804) i-a dat numele *rubber* (care s-a păstrat în lb. engleză) pornind de la faptul că o bucată de cauciuc natural poate șterge urmele de creion.

EXTINDERE

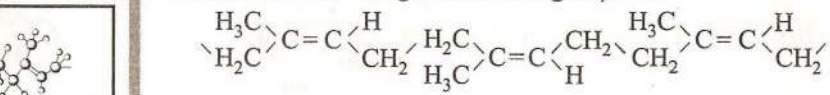
La noi în țară se găsește latex în seva unor plante ca păpădia și laptele cucului.



Cauciuc natural nevulcanizat.

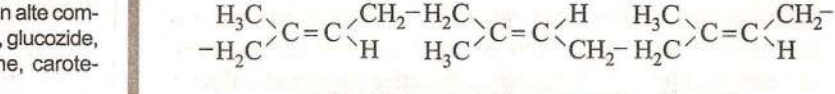
Cauciucul natural conține aprox. 93–94% poliizopren, restul fiind format din alte componente: acizi grași, glucozide, aminoacizi, proteine, carotenoide etc.

Datorită legăturii duble, lanțul macromolecular se prezintă sub forma celor doi izomeri geometrici, *cis-trans*. Cauciucul natural are dublele legături în configurație *cis:*



configurația ***cis*** a lanțului macromolecular poliizoprenic

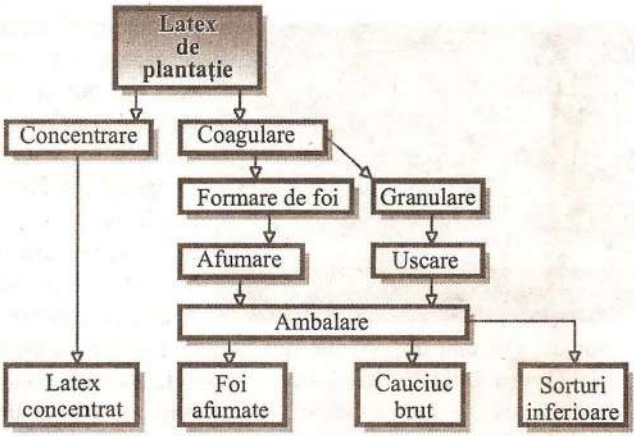
Configurația ***trans*** a lanțului poliizoprenic, numită **gutapercă,** este lipsită de elasticitate (are utilizări reduse). Gutaperca se găsește tot în unele plante tropicale (clasa Sapotacee – Asia de Sud). Este mult mai tare decât cauciucul, dură, rezistentă la apă și se utilizează la confecționarea unor instrumente medicale, la protejarea unor pansamente umede, în dermatologie și la acoperirea mingilor de golf.



configurația ***trans*** a lanțului macromolecular poliizoprenic

Extragerea cauciucului natural

Din latexul ce se scurge prin crestarea scoarței arborelui de cauciuc, se precipită cauciucul prin acidulare cu un acid (acid acetic sau formic 1%). După separarea cauciucului coagulat de zer, acesta este supus unui tratament mecanic prin care este omogenizat, tras în foi și uscat, fie în prezența fumului de lemn (care împiedică acțiunea degradativă a unor microorganisme), fie în aer. În primul caz, cauciucul capătă o culoare galben-brună și un miros de fum. În cel de-al doilea caz, este gălbui, aproape alb („pal crepe"), produsul rezultat fiind cauciucul brut sau **crepul**, solubil în hidrocarburi, benzină etc.



Prelucrarea latexului recoltat din plantații poate fi reprezentată schematic în figura alăturată.

ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

Taie câteva bucățele dintr-un deșeu de crep și pune-le într-o eprubetă uscată. Adaugă 4–5 mL benzen. Ce observi?

La început, bucățelele de crep se umflă, iar dacă este solvent suficient, are loc dizolvarea completă. Soluția de cauciuc este vâscoasă și lipicioasă.

Proprietățile cauciucului determină numeroasele sale utilizări practice; cea mai importantă proprietate a cauciucului este **elasticitatea,** adică posibilitatea de a suferi alungiri mult mai mari decât compușii macromoleculari obișnuiți, sub acțiunea unei forțe de întindere, și revenirea la forma inițială, după încetarea acțiunii.

Această proprietate variază cu temperatura și este optimă în intervalul 0°–30° C. Sub 0° C, cauciucul este casant, iar peste 30° C, devine moale și lipicios.

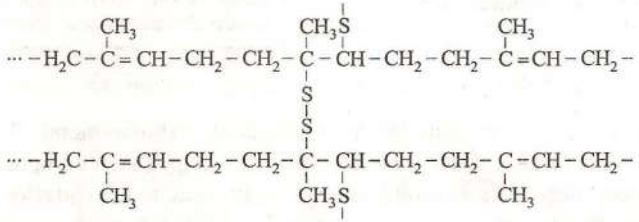
Elasticitatea cauciucului se datorează încolăcirii macromoleculelor care iau forme de spirale neregulate sau ghemuri. Flexibilitatea mare a macromoleculelor este rezultatul rotației libere în jurul legăturilor simple C – C. Prin întindere, sub influența unei forțe mecanice, macromoleculele se orientează mai mult sau mai puțin paralel (fig. 3).

Elasticitatea cauciucului și marea sa rezistență la rupere fac din această substanță un material unic, de neînlocuit în numeroase aplicații tehnice.

Ca și ceilalți compuși cu macromolecule filiforme, cauciucul este **plastic**. Întins peste o anumită limită, el nu mai revine la forma și dimensiunile inițiale. Macromoleculele care se atrag între ele prin forțe slabe se deplasează unele față de altele, plasticitatea crescând cu temperatura.

Din cauza prezenței legăturilor duble, cauciucul are proprietățile olefinelor (alchenelor), fiind sensibil la acțiunea oxigenului, ozonului, căldurii. Îmbătrânirea cauciucului (autooxidarea) se datorează expunerii mai multă vreme la aer, când se transformă într-o masă lipicioasă sau sfărâmicioasă, cu rezistență mecanică scăzută și elasticitate mică.

Aceste neajunsuri sunt remediate atunci când cauciucul este expus unei transformări chimice numită **vulcanizare**. Procesul de vulcanizare a fost descoperit de Charles Goodyear, în 1839, și constă în încălzirea cauciucului brut cu aproximativ 1% sulf la 130°–145° C. În aceste condiții, sulful se adiționează din loc în loc la dublele legături ale lanțului poliizoprenic, unind macromoleculele acestuia prin atomii de sulf legați covalent (fig. 4).



Prin vulcanizare se îmbunătățesc considerabil proprietățile cauciucului:

– elasticitatea se manifestă pe un interval mai larg de temperatură;
– rezistență mai mare la rupere, abraziune;
– stabilitate chimică;
– insolubil în solvenți organici;
– crește rezistența la îmbătrânire.

EXTINDERE

Macromolecule încolăcite

Macromolecule alungite

Fig. 3 Alungirea macromoleculelor de cauciuc.

În urma vulcanizării, macromoleculele se leagă printr-o rețea tridimensională imensă și nu mai pot aluneca unele față de altele.

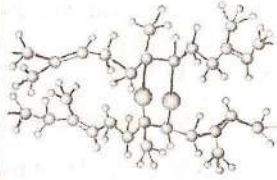
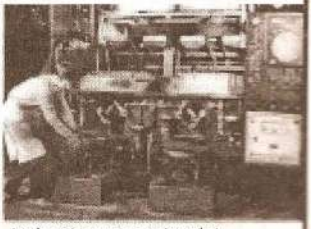


Fig. 4. Structura cauciucului vulcanizat.

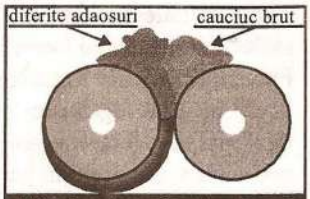


Vulcanizarea cauciucului.

În afară de sulf, înaintea vulcanizării, cauciucul brut se amestecă cu alte substanțe: acceleratori de vulcanizare, antioxidanți, oxid de zinc, negru de fum, în funcție de destinația utilizării cauciucului. Astfel, la cauciucul utilizat pentru fabricarea anvelopelor de automobile și avioane,

EXTINDERE

cel mai important adaos în cauciuc este negrul de fum; obiectele de culoare deschisă conțin, în loc de negru de fum, oxid de zinc sau de magneziu, coloranți (și alte materiale).



Valțuri pentru prelucrarea cauciucului.

Încorporarea materialelor străine în cauciuc se realizează pe așa numitele **valțuri**, formate din doi cilindri orizontali de oțel masiv ce se rotesc în sens opus, malaxând masa de cauciuc așezată între ei. Dacă la vulcanizare cantitatea de sulf folosită este mare (25–40%), se formează un produs dur, rigid, care nu se poate alungi, electroizolant, cu rezistență mecanică mare, numit **ebonită** folosită în special în electrotehnică. Aceste proprietăți ale ebonitei se explică prin formarea punților de sulf la toate legăturile duble din macromolecule; ebonita are o structură tridimensională. Aceasta înlocuiește în mare măsură o serie de materiale naturale (lemnul, oasele etc.)

ACTIVITATE INDIVIDUALĂ 7

Calculează formula brută a cauciucului vulcanizat cu 32% sulf.

R: $(C_5H_8S)_n$.

Utilizările cauciucului natural

➢ Principalul domeniu, în funcție de cantitatea de cauciuc consumată pe plan mondial, este **industria anvelopelor.**

➢ Fabricarea benzilor transportoare, a curelelor de transmisie, furtunurilor, amortizoarelor, garniturilor.

➢ Industria cablurilor – în izolațiile de tensiune joasă și medie.

➢ Fabricarea unei game largi de acoperiri protectoare anticorozive și antierozive.

➢ Fabricarea unor produse expandate, ebonite, compoziții adezive.

➢ Un domeniu larg de aplicare – producția bunurilor de consum (încălțăminte, jucării, mingi), produse sanitare și farmaceutice etc.

Știai că... ?

... fabricarea cauciucului sintetic a avut drept rezultat o foarte mare economie de muncă. Astfel, pentru obținerea a 100 mii tone de cauciuc natural trebuie prelucrați aprox. 27 milioane de arbori de cauciuc, de pe o suprafață de 120 000 ha, consumând munca a 100 000 oameni timp de cinci ani și jumătate. Pentru fabricarea industrială a aceleiași cantități de cauciuc sintetic, 1500 de oameni trebuie să lucreze aprox. un an.

2.3.6. *Cauciucuri sintetice*

Nevoile din ce în ce mai mari de cauciuc au stimulat, între cele două războaie mondiale, cercetările științifice și industriale, care au culminat cu producția pe scară largă a unor compuși macromoleculari, cu proprietăți asemănătoare cauciucului natural, numiți **cauciucuri sintetice**. Această categorie cuprinde grupul de elastomeri (polimeri sintetici) care pot fi prelucrați și vulcanizați asemănător cauciucului natural. Cauciucurile sintetice se obțin prin **polimerizarea și copolimerizarea** anumitor monomeri.

Copolimerizarea reprezintă polimerizarea concomitentă a două sau mai multor tipuri de monomeri.

Monomerii folosiți sunt polimerizați sau copolimerizați de obicei în emulsie, când se obține un **latex sintetic** care este prelucrat ca și cel natural.

Principalele tipuri de cauciuc sintetic obținut prin polimerizarea unor monomeri sunt prezentate în tabelul 2.16.

Monomer	Elastomer sintetic
$CH_2=CH-CH=CH_2$ butadienă	$\{CH_2-CH=CH-CH_2\}_n$ cauciuc polibutadienic (Buna S)
$H_2C-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{C}}=CH-CH_2$ izopren	$\left(H_2C-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{C}}=CH-CH_2\right)_n$ cauciuc poliizoprenic
$H_2C=\underset{\displaystyle Cl}{\underset{\vert}{C}}-CH=CH_2$ cloropren	$\{H_2C-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{\vert}{C}}=CH-CH_2\}_n$ cauciuc policloroprenic (neopren)

Tabelul 2.16. Elastomeri obținuți prin polimerizare.

Elastomerii cei mai importanți obținuți prin copolimerizare sunt **copolimerii butadienei**, în care monomerul principal este butadiena.

În tabelul 2.17 sunt prezentați elastomerii cei mai utilizați, obținuți prin copolimerizarea butadienei cu alți monomeri.

Monomeri		Copolimer (Elastomer)
$H_2C=CH-CH=CH_2$ butadienă	$H_2C=CH$ | C_6H_5 feniletenă (stiren)	$\left[(CH_2-CH=CH-CH_2)_x(H_2C-CH)_y\right]_n$ | C_6H_5 cauciuc butadien-stirenic (Carom 35)
	$H_2C=C(CH_3)$ | C_6H_5 α-metilstiren	$\left[(CH_2-CH=CH-CH_2)_x(H_2C-C(CH_3))_y\right]_n$ | C_6H_5 cauciuc butadien-α-metilstirenic (Carom 1500)
	$H_2C=CH$ | CN acrilonitril	$\left[(CH_2-CH=CH-CH_2)_x(H_2C-CH)_y\right]_n$ | CN cauciuc butadien-nitrilic (BunaN)

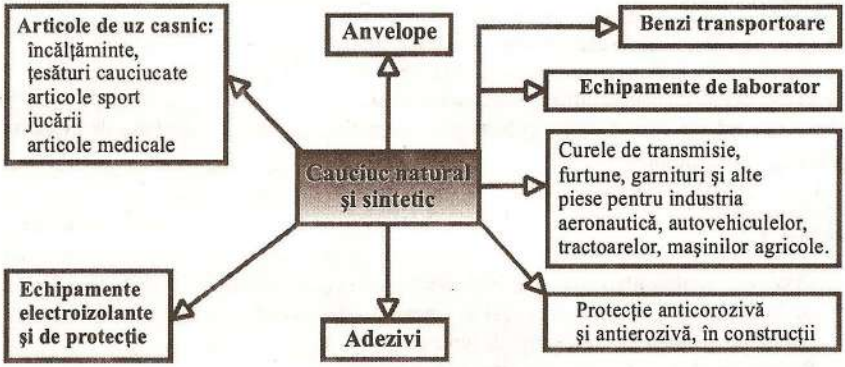
Tabelul 2.17. Principalii copolimeri ai butadienei.

Clasificarea cauciucurilor sintetice se face, de obicei, după domeniile de utilizare:

Cauciucuri

- **de utilizare generală** (izoprenic, butadienic, butadien-stirenic și butadien-α-metil-stirenic) folosite la: anvelope, benzi transportoare, încălțăminte etc.
- **cauciucuri cu utilizări speciale** (cloroprenic, butadien-nitrilic etc.) întrebuințate la fabricarea unor produse care, în afara proprietăților fizice generale ale elastomerilor, trebuie să fie rezistente la agenți chimici, la temperatură ridicată etc.
- **cauciucuri lichide, în amestec cu ulei** (pentru fabricarea adezivilor, anumitor țesături).

Utilizarea cauciucurilor sintetice este legată practic de toate domeniile de activitate (aceleași ca și la cauciucul natural); cel mai mare consumator este industria de anvelope, căreia îi revine mai mult de jumătate din producția mondială de cauciuc.



EXTINDERE

ACTIVITATE DE DOCUMENTARE

Caută informațiile necesare pentru a întocmi un eseu despre cauciucuri, pe care îl poți intitula *Cauciucul natural și sintetic – materiale deosebit de importante în viața cotidiană.*

Planul de lucru pentru întocmirea eseului poate cuprinde următoarele puncte:

– incursiune prin istoricul cauciucului natural și sintetic; necesitatea găsirii unor soluții pentru obținerea cauciucului sintetic;

– obținerea și prelucrarea cauciucului natural (etape, preț de cost, producție etc.);

– obținerea cauciucurilor sintetice – materii prime, tipuri de cauciucuri sintetice;

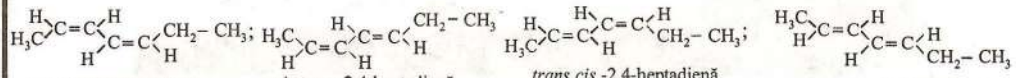
– proprietățile fizico-chimice, mecanice ale cauciucului natural și sintetic;

– cauciucul sintetic în țara noastră;

– utilizările cauciucului natural și sintetic.

Soluțiile activităților individuale

Activitatea individuală 3



cis,cis-2,4-heptadienă; *cis,trans*-2,4-heptadienă; *trans,cis* -2,4-heptadienă; *trans, trans*-2,4-heptadienă

Activitatea individuală 5

Fiind hidrocaburi și având masele moleculare mai mici decât ale alcanilor corespunzători (butanul, respectiv, 2-metilbutanul), butadiena și izoprenul au punctele de fierbere mai scăzute față de aceștia.

EVALUARE ALCADIENE

După parcurgerea materialului referitor la alcadiene trebuie să ai competență necesară pentru a rezolva testul de evaluare; în acest scop, învață noțiunile esențiale prevăzute la începutul temei, astfel încât:

- să denumești corect alcadienele;
- să scrii formulele plane și izomerii geometrici ai unor alcadiene indicate;
- să precizezi relația de izomerie între anumiți termeni;
- să enumeri principalele proprietăți fizice ale butadienei și izoprenului;
- să scrii ecuațiile reacțiilor chimice care ilustrează proprietățile chimice ale celor două alcadiene studiate (adiții, oxidări, polimerizări);
- să explici proprietățile cauciucului natural și sintetic;
- să indici principalele tipuri de cauciucuri sintetice;
- să enumeri principalele utilizări ale cauciucurilor.

Pentru consolidarea cunoștințelor și formarea competențelor, înaintea testului de evaluare, rezolvă exercițiile și problemele propuse.

APLICAȚII

1. a) Scrie formulele plane și denumirile alcadienelor cu formula moleculară C_5H_8.
   b) Identifică printre structurile găsite la punctul a) alcadienele: cu legături duble cumulate; cu izomerie geometrică; cu legături disjuncte.
2. Scrie ecuațiile reacțiilor chimice care au loc la tratarea:
   a) 2-metilbutadienei (izoprenului) cu: i) H_2; ii) Br_2/CCl_4.
   b) butadienei cu: i) HCl; ii) $KMnO_4/Na_2CO_3$.
3. Ce structură au alcadienele care prin oxidarea a unui mol hidrocarbură cu $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$, formează:

a) 2 moli acid etanoic şi 1 mol acid propandioic (HOOC–CH_2–COOH).
b) 1 mol acid etanoic, 1 mol propanonă şi 1 mol acid etandioic (oxalic).

4. Calculează raportul molar butadienă-stiren din cauciucul sintetic care conţine 60% butadienă şi 40% stiren.
5. Monomerul utilizat la fabricarea cauciucului butadienic se obţine industrial şi prin metoda Lebedev, din etanol:

$$2C_2H_5OH \xrightarrow[400^\circ C]{ZnO,Al_2O_3} H_2C=CH-CH=CH_2 + 2H_2O + H_2$$

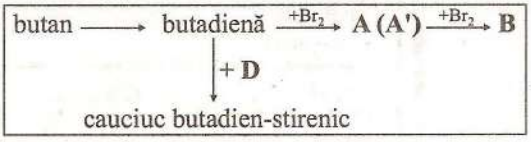
având loc în acelaşi timp două reacţii: deshidratare şi dehidrogenare. Considerând că s-au obţinut 5t monomer la un η =90%, calculează:

a) volumul de etanol (ρ =0,85g/cm^3) necesar;
b) masa molară a polimerului, dacă gradul de polimerizare este 1000;
c) masa de copolimer butadien-nitrilic care se obţine din butadiena rezultată prin copolimerizare cu acrilonitrilul, în raport molar butadienă : acrilonitril = 3:1.

6. Se obţin 200 t cauciuc butadien- α -metilstirenic prin copolimerizarea butadienei cu α - metilstirenul, în raport molar 3:1. Calculează cantităţile necesare din cei doi monomeri.
7. Calculează conţinutul procentual în azot şi conţinutul procentual al celor doi monomeri din cauciucul butadien-nitrilic pentru care raportul molar butadienă: acrilonitril este 2:1.
8. Un copolimer ternar obţinut din α -metilstiren, butadienă şi acetat de vinil conţine 19,83% oxigen. Dacă 9,68 g copolimer decolorează 2 L soluţie de brom 0,02 M, calculează raportul molar butadienă: α -metilstiren : acetat de vinil din copolimer.

TEST DE EVALUARE

1. a) Reprezintă formulele plane ale alcadienelor care au denumirile:
(i) 3-metil-1,2-butadienă; (ii) 3-metil-2,4-hexadienă.
b) Scrie formulele plane şi denumirile compuşilor rezultaţi la oxidarea celor două alcadiene cu $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$.
2. Identifică substanţele notate cu litere şi scrie ecuaţiile reacţiilor care au loc în cazul transformărilor:



3. Explică prin cuvinte proprii:
a) extragerea cauciucului natural; b) vulcanizarea cauciucului.
4. Găseşte cele două structuri ale alcadienei care la oxidarea cu $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$ formează, pentru un mol de alcadienă: 1 mol acetonă, 1 mol acid piruvic şi 1 mol acid acetic. Denumeşte structurile găsite.
5. Enumeră cinci utilizări importante ale cauciucurilor.
6. Cauciucul butadien-nitrilic, cu largi utilizări practice, se obţine prin copolimerizarea butadienei cu acrilonitrilul (CH_2=CH–CN). Analiza cauciucului determină compoziţia procentuală masică: 60% butadienă şi 40% acrilonitril. Calculează:
a) raportul molar al celor doi monomeri din structura cauciucului; b) procentul de azot conţinut în cauciuc; c) cantitatea (tone) de cauciuc obţinută, dacă se utilizează 500t butadienă la un randament al procesului de copolimerizare de 80%.

Conținuturi
- ✓ Nomenclatura alchinelor.
- ✓ Structura alchinelor.
- ✓ Obținerea acetilenei.
- ✓ Proprietățile fizice ale acetilenei.
- ✓ Proprietățile chimice ale acetilenei:
  - reacții de adiție;
  - reacții de oxidare;
  - reacții de polimerizare;
  - reacții de substituție.
- ✓ Utilizările acetilenei.

2.4 ALCHINE (Acetilene)

2.4.1. *Definiție. Nomenclatură. Structură*

Hidrocarburile ***aciclice nesaturate,*** *care conțin în molecula lor, pe lângă legăturile covalente simple* $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$ *și* $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-H$ *și* ***o legătură covalentă triplă,*** $-C\equiv C-$ *se numesc* ***alchine.***

Alchinele pot prezenta asemănător alcanilor și alchenelor catenă:

– liniară *n*-alchine

– ramificată *i*-alchine

Nomenclatura alchinelor se formează aplicând regulile folosite la denumirea alcanilor, cu precizările:

– sufixul **-an** se înlocuiește cu sufixul **-ină**:

ex.: et**an** → et**ină**, prop**an** → prop**ină**;

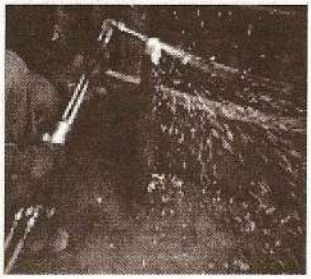
– la alchinele cu mai mult de trei atomi de carbon, ca și în cazul alchenelor, se indică poziția legăturii triple prin atomul de carbon care are cea mai mică cifră în numerotarea catenei principale pentru această legătură:

ex.: $H_3C-C\equiv C-CH_2-CH_3$ **2-pentină**

– alchinele cu catenă ramificată se denumesc după regulile învățate la alcani (alchene), precizând și poziția legăturii triple.

ex.: $H_3C-C\equiv C-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3$ 4-metil-**2**-pentină

Acetilena, primul termen din clasa alchinelor, a fost descoperită de Davy, în 1836.



Suflătorul oxiacetilenic utilizat la tăierea și sudura metalelor folosește drept combustibil acetilenă.

Datorită importanței practice a primului termen, alchinele se pot denumi ca derivând de la acetilenă:

$H_3C-C\equiv CH$

metilacetilenă

$$H_3C-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-C\equiv CH$$

terț-butilacetilenă

$C_6H_5-C\equiv CH$

fenilacetilenă

Activitate individuală 1

a) Completează spațiile libere din tabelul 2.18.

Formula moleculară	Formula plană	Denumire
C_2H_2	$H-C\equiv C-H$	**etină** (acetilenă)
	$H_3C-C\equiv CH$	
		1-butină
	$H_3C-C\equiv C-CH_3$	**2-butină**
	$HC\equiv C-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3$	**3**-metil-1-**butină**

Tabelul 2.18. Denumirile și formulele plane pentru câteva alchine

b) Stabilește legătura dintre numărul atomilor de carbon și de hidrogen din formula moleculară a fiecărei alchine. Ce formulă generală se poate scrie? Compară cu formula generală a alchenelor.

R: a) Spațiile libere din tabel sunt:

C_3H_4 — propina

C_4H_6 — $HC\equiv C-CH_2-CH_3$

C_5H_8

b) Alchinele au formula generală C_nH_{2n-2}, cu doi atomi de hidrogen mai puțin decât alchenele cu același număr de atomi de carbon, deoarece au o nesaturare în plus (au 2 legături π în structura legăturii triple).

Numele radicalilor monovalenți ai alchinelor se formează înlocuind sufixul **-ină** cu **-il**, asemănător celorlalte clase de hidrocarburi.

$HC \equiv CH$ **etină** ⟶ $-C \equiv CH$ **etenil**

$HC \equiv C-CH_3$ **propină** → $-C \equiv C-CH_3$ 1-propin**il**

$HC \equiv C-CH_3$ **propină** → $HC \equiv C-CH_2-$ 3-propin**il (propargil)**

Structura alchinelor

Primul termen al acestei clase de hidrocarburi, acetilena, conține în molecula sa numai o legătură triplă $-C \equiv C-$ și două legături simple $\equiv C-H$.

Legătura covalentă triplă nepolară $-C \equiv C-$ este formată dintr-o legătură σ și două legături π (formarea legăturilor σ și π a fost descrisă la alchene) după cum se observă în fig. 1a și b.

Cei doi orbitali moleculari π, perpendiculari unul pe celălalt, interacționează între ei, formând în jurul legăturii σ un nor electronic (fig. 1).

Acetilena are o structură liniară, cu cei patru atomi situați pe aceeași dreaptă, după cum se vede în fig.1.

Prezența legăturii triple determină polarizarea legăturii $\equiv C-H$.

$\overset{\delta+}{H}-\overset{\delta-}{C} \equiv \overset{\delta-}{C}-\overset{\delta+}{H}$

Datorită acestei slabe polarizări, acetilena și alchinele cu triplă legătură marginală **au caracter slab acid,** putând să cedeze protonul (H^+) în reacția cu metale sau cu substanțe ce au caracter bazic.

Ceilalți atomi de carbon din moleculele alchinelor superioare acetilenei au geometrie tetraedrică.

ACTIVITATE INDIVIDUALĂ 2

Știind că alchinele prezintă izomerie de catenă și de poziție, scrie formulele plane și denumirile celor șapte alchine cu formula moleculară C_6H_{10}.

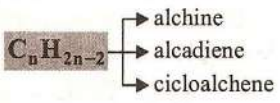
Întrucât utilizările practice ale acetilenei sunt mai importante decât ale celorlalte alchine, în continuare, studiul metodelor de obținere și al proprietăților se va referi în mod deosebit la acetilenă.

2.4.2. *Obținerea acetilenei*

La scară industrială, sunt două procedee importante pentru obținerea acetilenei:

– **descompunerea termică a metanului** (piroliza metanului);

– **reacția carburii de calciu (carbid) cu apa.**



Poziția propargilică (asemănătoare poziției alilice la alchene) este poziția vecină legăturii triple:

$-C \equiv C-\overset{|}{\underset{|}{C}}-H$

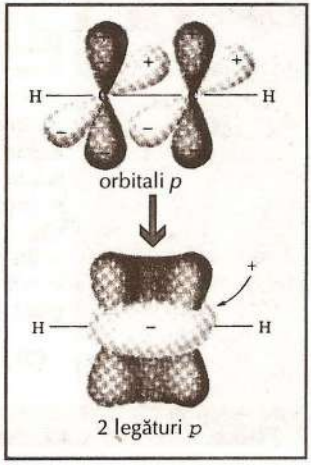


Fig 1. (a) Formarea legăturii p în acetilenă.

Legătura triplă $(\sigma + 2\pi)$ $-C \equiv C-$ are forma unui elipsoid cu simetrie cilindrică.

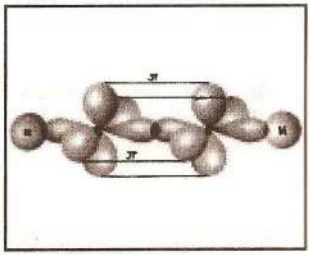


Fig 1. (b) Legăturile p și s din acetilenă.

Descompunerea termică a metanului

După cum s-a precizat în paginile anterioare, metanul formează prin descompunere termică, la temperaturi de peste 1500° C, acetilenă:

$$2CH_4 \xrightleftharpoons{1500^\circ C} C_2H_2 + 3H_2; \qquad \Delta H = 92 kcal/mol$$

La aceeaşi temperatură, o parte din metan se descompune în elemente:

$$CH_4 \xrightarrow{1500^\circ C} C + 2H_2$$

Pentru a evita descompunerea în elemente a acetilenei formate, metanul este încălzit un timp de contact foarte scurt (aprox. 0,01s), iar gazele rezultate se răcesc brusc sub jet de apă.

Căldura necesară reacţiei se poate obţine pe două căi:

– cu ajutorul curentului electric;

– prin arderea unei părţi din metan.

Astfel se disting **două procedee**, prezentate în tabelul 2.19.

Procedeul	Sinteza acetilenei (căldura necesară)	Avantaje	Dezavantaje
Procedeul în arc electric	Metanul este încălzit un timp foarte scurt în zona unui arc electric între doi electrozi metalici alimentaţi la curent continuu.	Se poate folosi metan mai puţin pur.	Preţul de cost al curentului electric.
Procedeul arderii incomplete	Metanul este şi reactant şi combustibil (căldura necesară se obţine prin arderea unei părţi din metan). Astfel rezultă şi alţi produşi datoraţi arderii incomplete, mai important fiind **gazul de sinteză.** $CH_4 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow \underbrace{CO + 2H_2}_{\text{gaz de sinteză}}$	Costul obţinerii energiei termice este mai mic decât costul energiei electrice.	Metanul utilizat trebuie să fie foarte pur.

Tabelul 2.19. Procedee pentru obţinerea acetilenei din metan

Un alt procedeu – **procedeul regenerativ** – se trece alternativ metan pur şi metan cu aer peste o masă ceramică încălzită la aprox. 1500° C.

Acetilena a fost sintetizată pentru prima dată în 1862 din carbid de către Wöhler.

Varul nestins se obţine în cantităţi mari prin descompunerea termică a calcarului:

$$CaCO_3(s) \xrightarrow{t^\circ} CaO(s) + CO_2(g)$$

Indiferent de procedeul utilizat, acetilena se izolează prin dizolvare, sub presiune, în apă sau în dizolvanţi organici.

Obţinerea acetilenei din carbură de calciu

Prin reacţia carburii de calciu (carbid) cu apă se obţine acetilena:

$$CaC_2 + 2HOH \rightarrow C_2H_2 + Ca(OH)_2 \quad \Delta H = -31 kcal \cdot mol^{-1}$$

Metoda se utilizează pe scară largă în:

– industrie;

– laboratoare;

– suflătoare oxiacetilenice, la tăierea şi sudura metalelor

Carbidul se obţine industrial relativ uşor din var nestins (CaO) şi cărbune la temperaturi mari:

$$CaO + 3C \xrightarrow{2500^\circ C} CaC_2 + CO$$

Carbura de calciu, este de fapt **o acetilură,** un compus ionic format din ionii Ca^{2+} şi $:\overline{C} \equiv C:^-$ (acetilură).

$$Ca^{2+}:\overline{C} \equiv C:^- + 2HOH \longrightarrow HC \equiv CH + Ca^{2+} + 2HO^-$$

Acetilena, acid slab, este deplasată din sarea ei (acetilura de calciu) de un acid mai tare, în acest caz, apa.

ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

Obținerea acetilenei din carbid folosind instalația din fig. 2

– Pune într-un balon cu fund rotund câteva bucățele de carbid.

– Adaugă 7–8 mL apă și astupă balonul cu un dop prevăzut cu tub de culegere.

– Introdu capătul tubului sub gura unei eprubete cufundată într-un cristalizator cu apă.

– Scoate eprubeta din apă, aprinde acetilena și întoarce-o cu gura în sus. Acetilena arde cu flacără luminoasă.

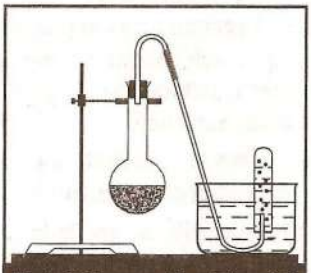
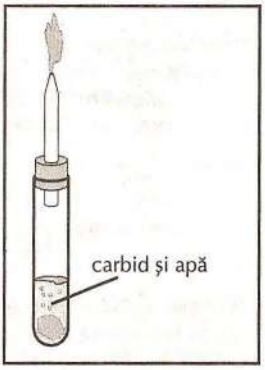


Fig. 2. Obținerea acetilenei din carbid.

Poți obține acetilenă, cu prudență, într-o instalație simplă: o eprubetă prevăzută cu dop și tub efilat (se poate folosi o pipetă). Acetilena rezultată se va aprinde la capătul tubului efilat.

Notează observațiile în tabelul activității experimentale.

Atenție! Un amestec de acetilenă și aer în prezența unei flăcări produce explozie, de aceea este obligatorie evacuarea aerului din eprubeta în care se culege acetilena.



2.4.3. *Proprietățile fizice ale acetilenei*

În condiții normale, acetilena este un gaz (tabelul 2.20.) incolor cu miros eterat în stare pură (mirosul neplăcut de la obținerea ei se datorează impurităților existente în carbid).

Alchina	Punct de topire (° C)	Punct de fierbere (° C)	Densitate (g/L)	ΔH_c^0 (kJ/mol)
Acetilena	–81,8	–84	0,618	–1300
Propina	–103	–23	0,671	–1938

Tabelul 2.20. Câteva constante fizice ale alchinelor

1L acetonă dizolvă aprox. 300L acetilenă la 1atm.

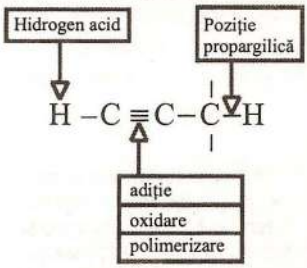
Este una dintre puținele hidrocarburi solubile în apă (un volum de apă dizolvă un volum de acetilenă în condiții normale), fapt datorat polarizării legăturii $\equiv C-H$ din acetilenă. Solubilitatea acetilenei este mare în solvenți organici (eter, acetonă, alcool).

Ca și în cazul altor gaze, solubilitatea acetilenei crește odată cu mărirea presiunii, numai că nu se poate comprima sub presiune în cilindri de oțel (ca alte gaze), deoarece explodează. De aceea, cilindrii de oțel în care se introduce acetilena se umplu cu material mineral poros (azbest), îmbibat cu acetonă.

ACTIVITATE INDIVIDUALĂ 3

Știind că solubilitatea acetilenei C_2H_2, în apă este 1:1 în volume (c.n.), calculează concentrația procentuală și molaritatea unei soluții saturate de acetilenă în apă, în condiții normale.

R: 0,116%; 0,045M.



Reacțiile chimice ale alchinelor determină formarea unor compuși din clase foarte diferite:

- alcani;
- alchene;
- arene;
- compuși halogenați;
- compuși carbonilici;
- nitrili;
- esteri;
- eteri;
- polimeri etc.

Reacțiile de adiție la acetilenă au importanță practică deosebită: acestea permit obținerea monomerilor vinilici și a unor compuși organici cu largi utilizări (după cum vei vedea).

Otrăvuri = substanțe care diminuează sau anulează activitatea catalizatorilor.

Deși adiția hidrogenului cu formare de etan are loc în două etape, izolarea etenei care se obține intermediar nu este posibilă.

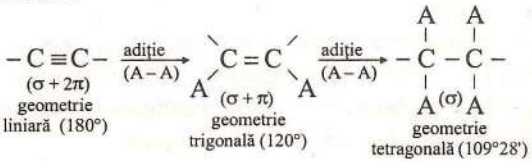
2.4.4. *Proprietățile chimice ale acetilenei*

Fiind o hidrocarbură nesaturată, acetilena prezintă proprietățile chimice specifice acestor hidrocarburi: **adiție, oxidare, polimerizare.**

Legătura triplă imprimă acetilenei (și în general alchinelor) un caracter nesaturat mai accentuat decât al alchenelor. De aceea, alchinele au, în general, reactivitatea chimică mai mare decât alchenele.

Datorită legăturii $\equiv C - H$ slab polare, acetilena participă și la reacții de substituție cu formare de **acetiluri.**

Reacțiile de adiție la acetilenă (ca și la celelalte alchine) au loc în două etape – care pot fi sau nu separabile; pe parcursul adiției se desfac legăturile π și se modifică geometria moleculei:



Reactanții cei mai utilizați în reacțiile de adiție la acetilenă sunt:
- hidrogenul;
- halogenii (Cl_2, Br_2);
- acizii;
- apa., etc.

a) **Adiția hidrogenului** la acetilenă duce la produși diferiți, în funcție de condițiile de lucru:

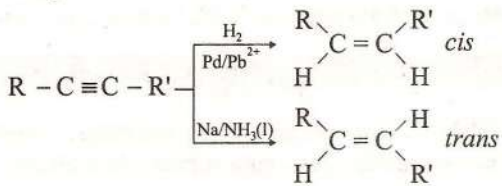
➢ **Hidrogenarea parțială** – are loc în prezența paladiului otrăvit cu săruri de plumb.

$$\underset{\text{acetilenă}}{HC \equiv CH} + H_2 \xrightarrow{Pd/Pb^{2+}} \underset{\text{etenă}}{H_2C = CH_2}$$

➢ **Hidrogenarea totală** – se desfășoară în prezența metalelor fin divizate (Ni, Pt, Pd).

$$HC \equiv CH + 2H_2 \xrightarrow[\text{eterogenă}]{\text{cataliză}} \underset{\text{etan}}{H_3C - CH_3}$$

Alchinele superioare adiționează hidrogen în condiții asemănătoare. Hidrogenarea parțială are loc **stereoselectiv**, cu formarea izomerului *cis* sau *trans,* în funcție de condițiile de reacție:



b) **Adiția halogenilor (clor, brom) la acetilenă** are loc cu posibilitatea izolării compușilor din fiecare etapă.

➢ **Reacția acetilenei cu clorul** în fază gazoasă este puternic exotermă, violentă decurgând cu formare de cărbune și acid clorhidric.

$$HC \equiv CH\,(g) + Cl_2\,(g) \xrightarrow{\text{explozie}} 2C\,(s) + 2HCl\,(g)$$

Pentru ca adiția să aibă loc, clorul se dizolvă într-un solvent inert, care preia căldura degajată:

$$HC \equiv CH \xrightarrow[\text{solvent inert}]{+Cl_2} \underset{\substack{1,2\text{-dicloroetenă}\\(cis\ \text{și}\ trans)}}{ClHC = CHCl} \xrightarrow{+Cl_2} \underset{1,1,2,2\text{-tetracloroetan}}{Cl_2HC - CHCl_2}$$

Solventul inert, utilizat frecvent, este 1,1,2,2-tetracloroetanul, acesta fiind chiar produsul reacției.

➢ **Adiția bromului** are loc cu soluție de Br_2/CCl_4 sau cu apă de brom, cu formarea intermediară a 1,2-dibromoetenei, iar în cele din urmă a compusului tetrabromurat. Scrie ecuațiile reacțiilor după modelul adiției clorului.

Activitate experimentală

– Pune în două eprubete câte 4mL soluție apă de brom, respectiv soluție de brom în CCl_4.

– Prepară în altă eprubetă prevăzută cu dop și tub îndoit (fig. 3) acetilenă, din carbid cu apă.

– Barbotează pe rând acetilenă în cele două eprubete.

Ce observi? Completează tabelul activității experimentale. Scrie ecuațiile reacțiilor chimice care au loc.

Soluția de brom de culoare galben brun se decolorează mai repede în eprubeta cu brom dizolvat în tetraclorură de carbon decât în cea care conține apă de brom, deoarece atât bromul, cât și acetilena se dizolvă mai ușor în solvenți nepolari decât în apă. Este o reacție de identificare a acetilenei.

c) **Adiția acizilor la acetilenă** constituie o cale importantă pentru obținerea monomerilor vinilici:

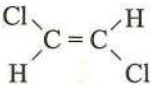
➢ **Adiția acidului clorhidric** decurge în prezența catalizatorului de clorură de mercur ($HgCl_2$) depus pe cărbune, la 120°–170° C (metodă industrială pentru obținerea clorurii de vinil).

$$HC \equiv CH + HCl \xrightarrow[120°-170°C]{HgCl_2} \underset{\substack{\text{cloroetenă}\\(\text{clorură de vinil})}}{H_2C = CH - Cl}$$

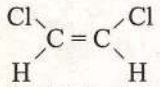
Clorura de vinil este un important monomer vinilic utilizat în industria maselor plastice (PVC), după cum ai aflat în paginile anterioare.

Dacă adiția acidului clorhidric are loc în continuare, se formează compus dihalogenat saturat.

Adiția halogenilor la alchine constituie o metodă de obținere a compușilor halogenați.



trans-1,2-dicloroetenă



cis-1,2-dicloroetenă

Adiția bromului constituie, asemănător alchenelor, un test de nesaturare pentru alchine.

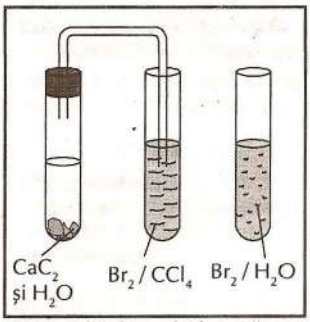


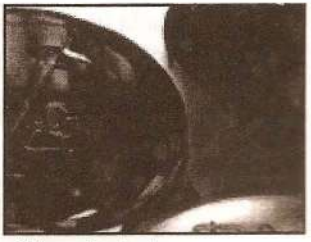
Fig. 3. Adiția bromului la acetilenă.

Soluția de apă de brom, respectiv de Br_2 în CCl_4, se prepară punând 2 picături de brom în 10–15mL apă sau în același volum de CCl_4.

policlorură de vinil

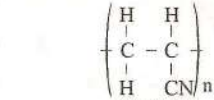
⇩

PVC



Obiecte din plastic

Metodă industrială pentru obținerea acrilonitrilului.



poliacrilonitril

⇩

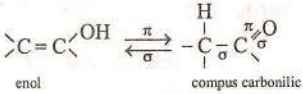
fibre PNA

Fibre PNA

Spre deosebire de acetilenă, etena (alchenele) nu adiționează acid cianhidric - alchinele sunt mai reactive decât alchenele.

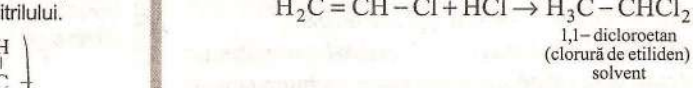
Metodă industrială pentru obținerea acetatului de vinil.

Tautomeria = modificarea poziției unui atom de hidrogen și a unei perechi de electroni (o legătură π).



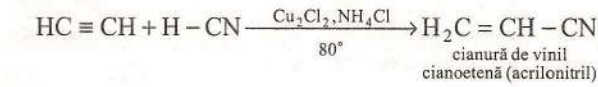
enol — compus carbonilic

Acidul acetic obținut pe această cale **nu** poate fi utilizat în alimentație deoarece acetaldehida poate fi impurificată cu urme de mercur din catalizator.



1,1– dicloroetan
(clorură de etiliden)
solvent

➢ **Adiția acidului cianhidric (HCN)** are loc în prezența catalizatorilor Cu_2Cl_2 și NH_4Cl, la 80° C.

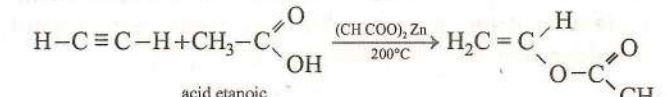


cianură de vinil
cianoetenă (acrilonitril)

După cum s-a văzut la reacția de polimerizare, acrilonitrilul este un monomer important în obținerea fibrelor sintetice (PNA).

Prin copolimerizarea acrilonitrilului cu butadiena se obține cauciucul sintetic (butadien-nitrilic).

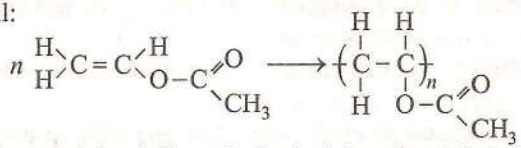
➢ **Adiția acidului acetic** decurge în prezența catalizatorului, acetat de zinc $(CH_3COO)_2Zn$, la 200° C:



acid etanoic
(acetic)

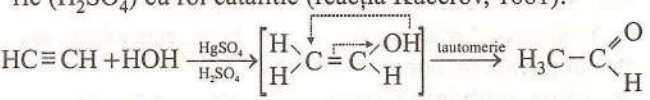
etanoat de vinil
(acetat de vinil)

Acetatul de vinil formează, prin polimerizare, poliacetatul de vinil:



Poliacetatul de vinil prezintă adezivitate bună față de numeroase materiale: hârtia, cauciucul, pielea, sticla. Este utilizat la obținerea adezivilor (de ex.: aracet), a lacurilor și vopselelor, la apretarea textilelor etc.

➢ **Hidratarea acetilenei**. Adiția apei la acetilenă are loc în prezența sulfatului de mercur ($HgSO_4$) și a acidului sulfuric (H_2SO_4) cu rol catalitic (reacția Kucerov, 1881).

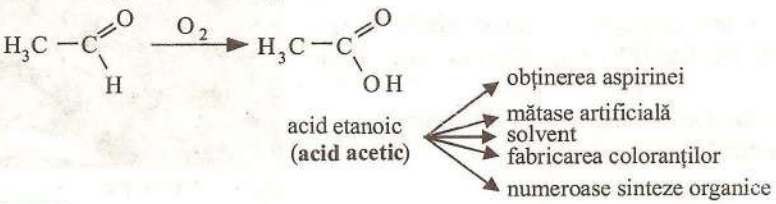


alcool vinilic
(enol, instabil)

etanal
(acetaldehidă)

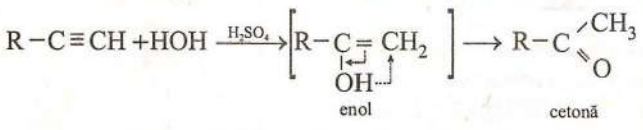
Enolii sunt compuși hidroxilici instabili, care prin tautomerie formează compuși carbonilici.

Acetaldehida obținută în această reacție este utilizată pentru prepararea acidului acetic (prin oxidare), folosit în **scopuri industriale.**



acid etanoic
(acid acetic)

Adiția apei are loc asemănător și la alchinele superioare cu formare de cetone; pentru alchinele asimetric substituite se respectă regula lui Markovnikov:

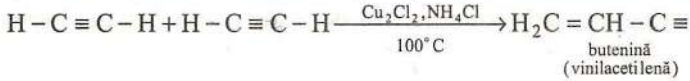


ACTIVITATE INDIVIDUALĂ 4

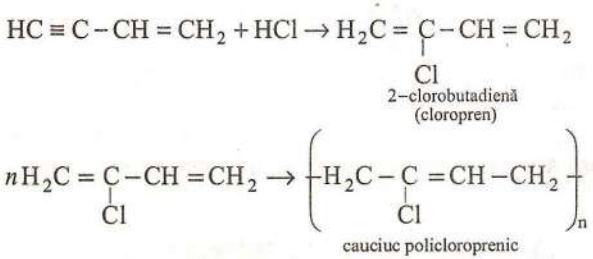
Scrie ecuațiile reacțiilor chimice care au loc prin adiția apei la propină, 1-butină și 2-butină; denumește produșii rezultați.

Reacția de polimerizare duce la formarea unor compuși cu importanță practică, pentru valori mici ale gradului de polimerizare. Se obțin **oligomeri (dimeri, trimeri)**.

a) **Dimerizarea acetilenei** decurge în prezența catalizatorilor Cu_2Cl_2 și NH_4Cl, la 100° C.



Prin adiția acidului clorhidric la vinilacetilenă se obține 2-clorobutadienă (cloropren), monomer important în industria cauciucului sintetic:

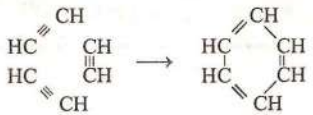


Vinilacetilena este o hidrocarbură din clasa **eninelor**.

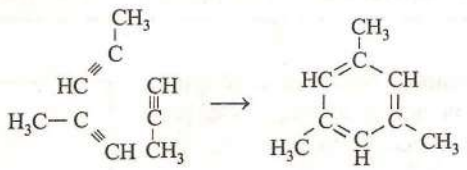
Eninele au în structura lor o legătură covalentă triplă și una dublă, alături de legături simple.

Adiția HCl la tripla legătură din molecula buteninei justifică reactivitatea mărită a legăturii triple față de legătura dublă în această reacție.

b) **Trimerizarea ciclică** are loc prin încălzirea acetilenei la 600°–800° C, în tuburi ceramice:

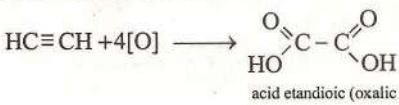


Asemănător are loc și trimerizarea alchinelor superioare.



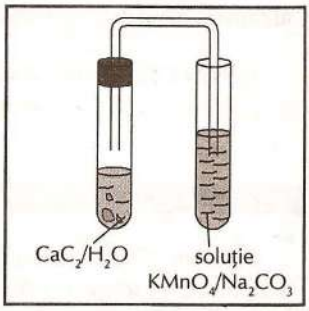
Reacția de oxidare a acetilenei are loc în condiții blânde sau energice.

a) Oxidarea blândă are loc în prezența agenților oxidanți slabi (reactiv Baeyer – soluție slab bazică de $KMnO_4$), asemănător alchenelor.



Asemănător alchenelor, reacția de oxidare blândă servește la identificarea alchinelor (hidrocarburilor nesaturate).

ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ



Oxidarea acetilenei cu o soluție slab bazică de $KMnO_4$:

– Barbotează acetilenă (obținută ca la adiția bromului) într-o eprubetă ce conține soluție slab bazică de $KMnO_4$ (preparată ca la oxidarea blândă a etenei).

Ce observi? Notează în tabelul activității experimentale.

Soluția violetă de permanganat de potasiu ($KMnO_4$) se decolorează și apare un precipitat brun de dioxid de mangan, MnO_2. Este o reacție de identificare a legăturii triple.

ACTIVITATE INDIVIDUALĂ 5

Calculează, prin metoda redox, coeficienții reacției de oxidare a acetilenei; stabilește oxidantul și reducătorul.

$$a\begin{matrix}HC\\|||\\HC\end{matrix} + bKMnO_4 + cH_2O \rightarrow a\begin{matrix}C(=O)OH\\|\\C(=O)OH\end{matrix} + bMnO_2 + bKOH$$

Stabilește oxidantul și reducătorul.

R: $a = 3$; $b = 8$; $c = 4$. oxidant: $KMnO_4$

reducător: C_2H_2

b) Oxidarea energică (arderea) acetilenei are loc cu degajarea unei mari cantități de căldură:

$$C_2H_2(g) + \frac{5}{2}O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + H_2O(g) \quad \Delta H = -1297 kJ/mol.$$

Căldura este utilizată în **suflătorul oxiacetilenic** la tăierea și sudura metalelor. Flacăra amestecului de acetilenă și oxigen poate atinge temperaturi de peste 3000° C (fig 4).

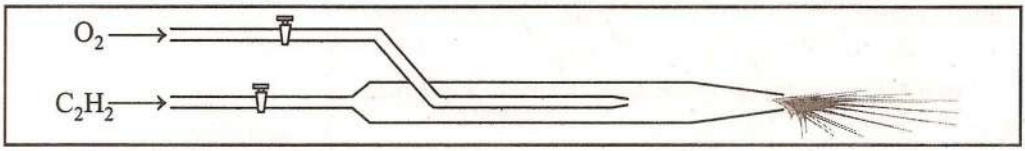


Fig. 4. Schema suflătorului oxiacetilenic

Acetilena arde cu o flacără luminoasă, datorită formării unor particule fine de cărbune care devin incandescente; această proprietate a determinat utilizarea acetilenei drept gaz de iluminat înainte de apariția electricității.

Verifică experimental! folosind o eprubetă prevăzută cu dop și tub efilat în care se află carbid și apă (fig 5). Aprinde acetilena.

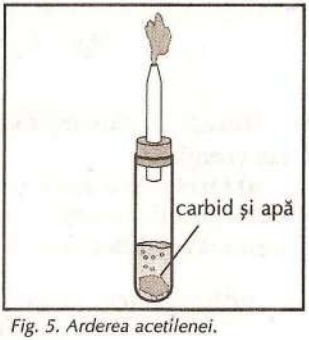


Fig. 5. Arderea acetilenei.

Reacția de substituție la acetilenă are loc datorită polarizării legăturii $\equiv C - H$.

Atomii de hidrogen din acetilenă pot fi cedați în reacția cu metale sau cu substanțe cu caracter bazic, deci **acetilena prezintă caracter slab acid.**

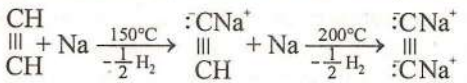
Această reacție este posibilă datorită polarizării legăturii $\equiv C-H$ din acetilenă și alchinele marginale: $\overset{\delta+}{H}-\overset{\delta-}{C}\equiv\overset{\delta-}{C}-\overset{\delta+}{H}$.

Compușii obținuți în urma acestei reacții se numesc **acetiluri**, substanțe cu legături ionice.

Acetilena formează acetiluri cu metale alcaline, alcalino-pământoase și tranziționale.

a) **Acetilurile** metalelor alcaline și alcalino-pământoase sunt substanțe ionice (Na_2C_2, CaC_2) stabile la încălzirea camerei, dar hidrolizează în prezența apei, formând **acetilena** (astfel se obțin mari cantități de C_2H_2 din carbid).

Metalele alcaline formează acetiluri de tipul:



acetilură monosodică — acetilură disodică

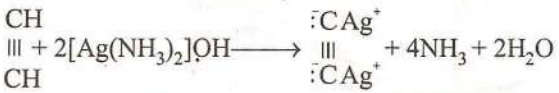
b) Acetilurile metalelor tranziționale se obțin sub formă de precipitate prin barbotarea acetilenei în soluțiile unor săruri complexe ce conțin metale tranziționale (Ag, Cu).

Metale:
– alcaline: Li, Na, K, Rb, Cs, (IA)
– alcalino-pământoase: Be, Mg, Ca, Sr, Ra (IIA).

Și alchinele superioare formează acetiluri, dacă legătura triplă este marginală:

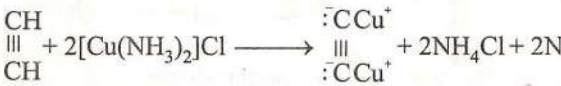
$HC\equiv C-R$.

– Obținerea acetilurii de Ag prin reacția acetilenei cu hidroxid de diaminoargint (I):



hidroxid de diaminoargint (reactiv Tollens) — acetilură de argint (precipitat alb-gălbui)

– Obținerea acetilurii de cupru prin reacția acetilenei cu clorură de diaminocupru (I):



clorură diamino cupru (I) — acetilură de argint (precipitat roșu- violet)

Acetilurile metalelor tranziționale sunt stabile față de apă; uscate, la temperatura camerei, la încălzire slabă sau prin lovire, se descompun spontan cu explozie. Formarea acetilurilor insolubile, colorate, constituie o reacție importantă de identificare a acetilenelor.

Astfel, formarea acetilurii de cupru are loc în prezența unor cantități foarte mici de acetilenă, ceea ce permite identificarea acetilenei din urmele de gaz.

ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

1. Obținerea acetilurii de argint

– Prepară reactivul Tollens utilizând soluții de azotat de argint (1%), hidroxid de sodiu (1%) și soluție de amoniac (5%).

– Într-o eprubetă introdu aprox. 1–1,5mL soluție de azotat de argint și același volum de soluție hidroxid de sodiu. Se formează un precipitat brun.

– Adaugă peste precipitatul format agitând o soluție de amoniac până la dizolvarea completă a compusului greu solubil. S-a format reactivul Tollens.

– Barbotează acetilenă (preparată ca în experimentele anterioare) în eprubeta ce conține reactivul Tollens.

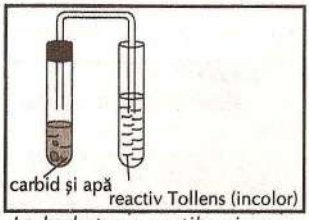
Notează observațiile în tabelul activităților experimentale.

– Filtrează precipitatul alb-gălbui rezultat și pune o mică porțiune pe o sită de azbest.

Se poate utiliza în locul soluției de hidroxid de sodiu, numai amoniac.

$AgNO_3 + NaOH \rightarrow AgOH + NaNO_3$

$AgOH + 2NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]OH$



La barbotarea acetilenei apare precipitat alb-gălbui

Reactivul Tollens este utilzat pentru identificarea zaharidelor reducătoare și uneori la argintarea unor vase de laborator.

– Încălzește sita de azbest cu atenție. Ce observi?

La încălzire, precipitatul alb-gălbui de acetilură de argint (Ag_2C_2) se descompune, producând mici explozii.

2. Obținerea acetilurii de cupru

– Prepară reactivul necesar – clorura de diaminocupru (I): dizolvă într-un pahar Erlenmeyer la cald aprox. 1g sulfat de cupru (II), $CuSO_4$; după răcirea soluției, adaugă amoniac concentrat până la dispariția precipitatului albastru.

Se formează o substanță solubilă colorată intens în albastru, numită reactiv Schweitzer.

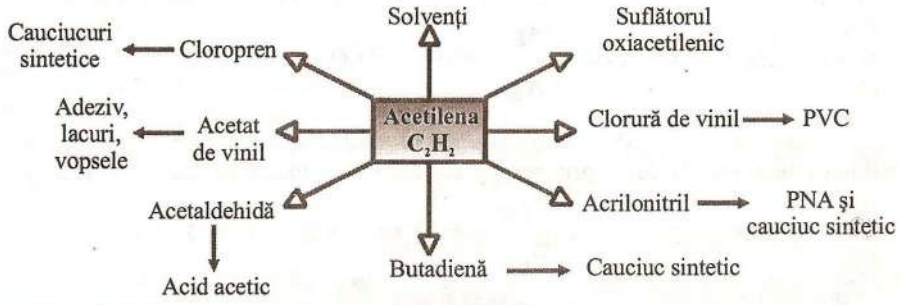
– Introdu aprox. 3g clorhidrat de hidroxilamină ($H_2N–OH \cdot HCl$) și agită energic; s-a obținut astfel reactivul necesar, $[Cu(NH_3)_2]Cl$.

– Pune într-o eprubetă aprox. 5mL din acest reactiv și barbotează acetilenă, preparată ca în experimentele anterioare. Se formează rapid un precipitat roșu violet de acetilură cuproasă, Cu_2C_2.

Notează observațiile în tabelul activității experimentale.

Din transformările chimice la care participă acetilena se poate deduce cu ușurință că această hidrocarbură are multe aplicații practice, atât sub forma unor substanțe utile direct cât și în sinteza altora. Utilizările compușilor rezultați au fost prezentate la studiul proprietăților chimice.

Câteva dintre acestea sunt menționate sumar în schema ce urmează.



Soluțiile activităților individuale

Activitate individuală 2

$HC \equiv C-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$, 1-hexină; $H_3C-C \equiv C-CH_2-CH_2-CH_3$, 2-hexină;

$H_3C-CH_2-C \equiv C-CH_2-CH_3$, 3-hexină; $HC \equiv C-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_3$, 3-metil-1-pentină;

$HC \equiv C-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}}-CH_3$, 3,3-dimetilbutină; $HC \equiv C-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3$, 4-metil-1-pentină;

$H_3C-C \equiv C-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3$, 4-metil-2-pentină

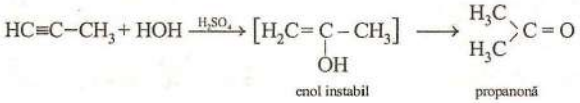
Activitate individuală 3

$C_2H_2 : H_2O = 1:1$ (vol.) $\rho_{H_2O} = 1$ g/mL; $\rho = \frac{m}{V} \Rightarrow m = \rho \cdot V$; $1LC_2H_2 : 1LH_2O$.

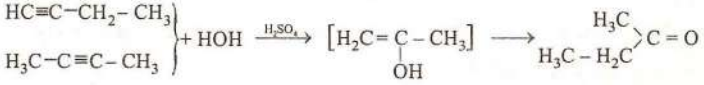
$m_{C_2H_2} = \frac{1L}{22,4L/mol} \cdot 26g/mol = 1,161g$ acetilenă; $m_{H_2O} = 1g/mL \cdot 1000mL = 1000g$; $c\% = \frac{1,161}{1001,161} \cdot 100 = 0,116\%$.

$M = \frac{\nu}{V_s}$; $\nu_{C_2H_2} = \frac{1L}{22,42/mol} = 0,0446$ moli C_2H_2; $M = \frac{0,0446moli}{1L}$; $M = 0,0446mol/L$

Activitate individuală 4



enol instabil propanonă



butanonă

EVALUARE ALCHINE

După parcurgerea conținuturilor referitoare la alchine (în mod deosebit la acetilenă) trebuie să ai competențele necesare pentru rezolvarea testului de evaluare, prin utilizarea cunoștințelor acumulate; în acest scop învață noțiunile esențiale precizate la începutul temei astfel încât:

- să denumești corect alchinele;
- să scrii formulele plane și denumirile substanțelor care intervin pe parcursul temei;
- să explici structura acetilenei;
- să comentezi obținerea acetilenei din metan;
- să enumeri principalele proprietăți fizice ale acetilenei;
- să scrii ecuațiile reacțiilor chimice ale acetilenei;
- să efectuezi activitățile experimentale precizate;
- să notezi rezultatele în tabelul activității experimentale;
- să interpretezi rezultatele activității experimentale;
- să rezolvi exerciții și probleme corelate cu reacțiile chimice ale acetilenei;
- să enumeri principalele utilizări ale acetilenei.

Pentru consolidarea cunoștințelor și formarea competențelor, înaintea testului de evaluare, rezolvă exercițiile și problemele propuse.

APLICAȚII

1. a) Scrie formulele plane ale alchinelor care au denumirile:
   i) 3-metil-1-butină; ii) 4-metil-2-pentină; iii) izopropilacetilenă; iv) 4-metil-1-pentină.
   b) Identifică printre formulele scrise:
   - izomerii de poziție;
   - substanțele identice.
2. Explică geometria moleculelor: a) propina; b) vinilacetilena.
3. Scrie ecuațiile chimice ale acetilenei prin care se transformă în monomeri vinilici.
4. Scrie ecuațiile chimice și denumirile produșilor care se formează prin reacția 1-butinei cu:
   a) Br_2/CCl_4 (2 moli, în 2 etape); b) HCl (2 etape); c) H_2O, catalizatori; d) reactiv Tollens;
   e) clorură de diaminocupru (I).
5. Ce compuși se pot forma prin adiția HCl la 2-pentină în raport molar 1:1? Denumește produșii rezultați.
6. Determină structura (structurile) hidrocarburii cu formula C_6H_{10}, care îndeplinește simultan condițiile:
   a) adiționează 2 moli Br_2 la 1mol hidrocarbură; b) nu reacționează cu reactiv Tollens;
   c) adiționează apa și formează 2 cetone.

7. a) Scrie ecuațiile reacțiilor chimice ale următoarelor transformări:
(i) carbid $\rightarrow$ benzen (ii) metan $\rightarrow$ cloropren
(iii) acetilură monosodică +clorometan $\xrightarrow{-NaCl}$ A

8. La bromurarea totală a unei alchine, masa acesteia crește de nouă ori. Determină formula moleculară a alchinei.

9. Prin trimerizarea unei alchine rezultă o arenă mononucleară cu $\mu = 120 g/mol$. Determină formula plană și denumirea alchinei.

10. La obținerea acetilenei din metan se formează un amestec gazos ce conține 20% C_2H_2 și 10% CH_4 netransformat (%volumetrice). Determină masa de negru de fum (carbon) ce rezultă ca produs secundar din 500 m^3 CH_4 (condiții normale).

11. Un tip vechi de lampă pentru mineri arde cu acetilenă, C_2H_2, produsă *in situ*, prin picurarea apei peste carbid, CaC_2; calculează căldura produsă de 1L de acetilenă generată (c.n) exprimată în kJ $\left(\Delta H = -129{,}3 kJ \cdot mol^{-1}\right)$.

12. Se obțin 1120L acetilenă (c.n) din metan la un randament de 30%. Calculează:
a) volumul de metan utilizat (c.n) cu puritate de 99%;
b) cantitatea de acetaldehidă obținută (moli, g) utilizând un sfert din acetilenă, dacă randamentul reacției de hidratare este 90%.
c) cantitatea de clorură de vinil ce se poate obține cu acetilena rămasă, considerând randament cantitativ;
d) masa soluției de HCl 30% utilizată în transformarea de la punctul c).

TEST DE EVALUARE

1. Scrie formulele corespunzătoare denumirilor indicate, precizând relația dintre compușii fiecărei perechi:
a) 1-butină – 2-butină; b) propină – metilacetilenă; c) 1-pentină – 3-metil-1-butină.

2. Prezintă avantajele și dezavantajele celor două metode de obținere a acetilenei prin piroliza metanului.

3. Explică asemănările și deosebirile dintre structura și geometria legăturii duble (C = C) și triple ($C \equiv C$).

4. (i) Scrie ecuațiile reacțiilor acetilenei cu:
a) clor (dizolvat în solvenți organici); b) acid cianhidric; c) acid acetic.
(ii) Indică tipul reacțiilor.
(iii) Precizează denumirile produșilor rezultați și utilizările practice.

5. Justifică, prin reacții chimice, afirmațiile:
a) acetilena – combustibil pentru suflătorul oxiacetilenic;
b) acetilena – metodă de obținere a acetaldehidei;
c) caracterul acid al acetilenei ilustrat printr-o reacție de identificare a acestei hidrocarburi.

6. Se obțin 1120L acetilenă în condiții normale utilizând 4kg carbid. Calculează:
a) puritatea carbidului;
b) cantitatea de cloropren obținută din acetilenă cu un randament de 80%;
c) volumul soluției de acid clorhidric 6M necesar transformării vinilacetilenei în cloropen.

2.5 HIDROCARBURI AROMATICE (Arene)

Conținuturi
- ✓ Generalități privind arenele.
- ✓ Structura benzenului.
- ✓ Clasificarea și denumirea arenelor.
- ✓ Sursele naturale de hidrocarburi aromatice:
  - cărbunele;
  - petrolul.
- ✓ Proprietățile fizice ale arenelor.
- ✓ Proprietățile chimice ale arenelor:
  - la nucleu: substituție, adiție, oxidare;
  - la catena laterală: substituție, oxidare, dehidrogenare.
- ✓ Utilizările arenelor.

2.5.1. *Generalități*

Tipurile de **hidrocarburi** studiate până acum pot fi încadrate în două categorii: **saturate** și **nesaturate.**

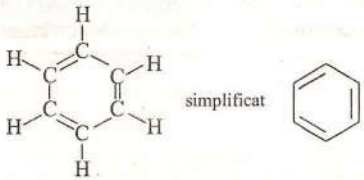
Hidrocarburile saturate conțin numai legături covalente simple (σ) și iau parte la reacții de substituție. Hidrocarburile nesaturate conțin legături σ și π și participă la reacții de adiție și mai puțin de substituție.

În timpul anilor de început ai cercetării organice, chimiștii au fost puși în încurcătură de structurile unor hidrocarburi care, deși, nesaturate, erau rezistente la reacții de adiție. Din cauza mirosului specific, puternic, au fost numite **hidrocarburi aromatice.**

Benzenul a fost izolat prima dată de Faraday, în anul 1825, în lichidul rezultat din condensarea gazului de iluminat (obținut din cărbuni).

În 1834, formula celei mai simple hidrocarburi aromatice, C_6H_6, a fost determinată de Mitscherlich care o obține în laborator. Au fost multe încercări nereușite pentru a găsi o structură care să fie în concordanță cu proprietățile acestei substanțe.

Structura benzenului rămâne neclară pentru încă mulți ani, până în 1865, când August Kekulé sugerează că această substanță este o ciclohexatrienă, propunând structura ciclică (nucleul benzenic) de tipul:



Modelul lui Kekulé indică echivalența pozițiilor celor șase atomi de hidrogen, dar nu explică lipsa preferinței pentru reacțiile de adiție (deși structura prezintă trei legături duble). Cu toate acestea, formula Kekulé a fost acceptată mult timp.

În zilele noastre, termenul **aromatic** este utilizat pentru orice compus ce conține unul sau mai multe nuclee benzenice, chiar dacă au sau nu miros specific. Termenul de **aromaticitate** sau **caracter aromatic** este utilizat pentru a descrie anumite proprietăți ale benzenului și ale derivaților săi. De exemplu, (tabelul 2.21), compușii aromatici:

– ard cu flacără cu mult fum datorită proporției mari de carbon;
– participă cu ușurință la reacțiile de substituție;
– iau parte la reacțiile de adiție în condiții energice.

M. Faraday (1791-1867), chimist și fizician englez
Mitscherlich obține hidrocarbura C_6H_6 prin decarboxilarea acidului benzoic și o denumește ***benzin****, modificat ulterior de Liebeg cu* ***benzol*** *(legat de cuvântul öl = ulei, în lb. germană). În 1837, Laurent propune numele de* ***fen*** *(de la* pheno = care poartă lumină*), în semn de omagiu pentru Faraday, termen care se menține astăzi pentru radicalul fenil.*

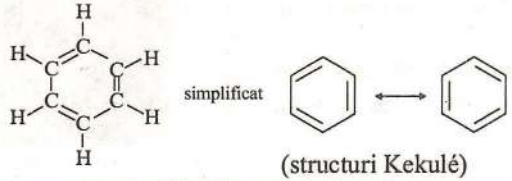
Friedrich August Kekulé (1829–1896), chimist german, a făcut cercetări în domeniul unor compuși organici (fulminați, compuși cu sulf, indigo etc.). A contribuit la dezvoltarea teoriei valenței și a propus prima formulă structurală a benzenului (1865).

Reacții caracteristice	Alcani	Alchene	Alchine	Arene
Combustia în aer (flacără)	Da (luminoasă)	Da (cu fum)	Da (cu mult fum)	Da (cu foarte mult fum)
Oxidarea cu $KMnO_4$	Nu	Da	Da	Nucleul benzenic nu se oxidează
Adiția în prezența soluției de apă de brom	Nu	Da	Da	Nu
Reacția de substituție	Da	Da (poziția alilică)	Da (cu metale)	Da

Tabelul 2.21. Comparație între proprietățile chimice ale hidrocarburilor aromatice și alifatice.

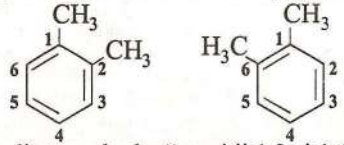
2.5.2. *Structura benzenului*

După cum s-a menționat, prima structură ciclică a fost propusă de A. Kekulé (1865).



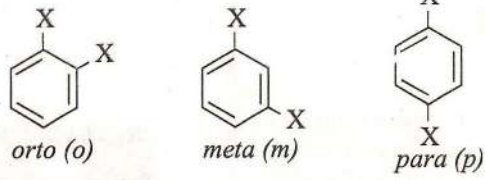
(structuri Kekulé)

Dacă structura reală a benzenului ar fi cea propusă de Kekulé, atunci ar exista doi compuși diferiți 1,2 disubstituiți:



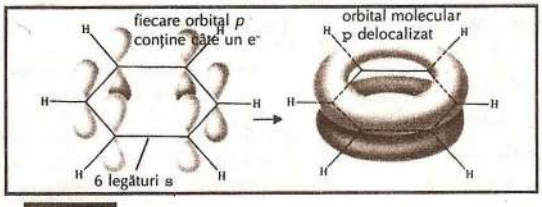
În realitate, cele două poziții 1,2 și 1,6 sunt echivalente între ele. Asemănător, și pozițiile 1,3 și 1,5 sunt echivalente. În concluzie, există trei derivați disubstituiți ai benzenului desemnați în nomenclatură cu prefixele ***orto-, meta-, para-***.

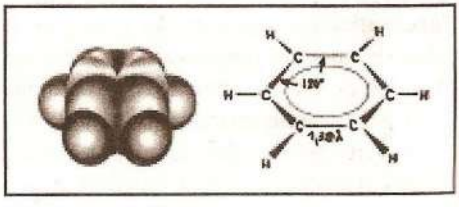
Dacă formula Kekulé ar fi fost reală, s-ar fi format trei legături π localizate (prin contopirea orbitalilor *p* doi câte doi), iar nucleul benzenic ar fi fost un hexagon neregulat cu trei legături simple mai lungi (1,54 Å) și trei legături duble mai scurte (1,33Å). Deși incorectă, formula lui Kekulé se folosește în continuare.



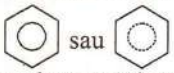
Analiza cu raze X și datele termodinamice au dus la concluzia că molecula benzenului are **structură simetrică de hexagon regulat, plan, cu unghiuri de 120° și lungimile legăturilor de 1,39 Å.**

Această structură se datorează formării orbitalului molecular π **care conține 6 electroni** delocalizați peste toți atomii din ciclu:





Fiecare atom de carbon are un orbital *p* perpendicular pe planul ciclului ce conține câte un electron neîmperecheat. Cei șase orbitali *p* se întrepătrund (fiecare cu vecinii săi din ambele părți) și formează un orbital molecular extins π circular care conține cei șase electroni; acest orbital este extins peste toți atomii din ciclu deasupra și dedesubtul planului format din cele șase legături σ C – C. Delocalizarea electronilor π din nucleul benzenic, ce are drept urmare formarea orbitalului molecular extins și se reprezintă printr-un cerc continuu sau întrerupt în interiorul hexagonului regulat.

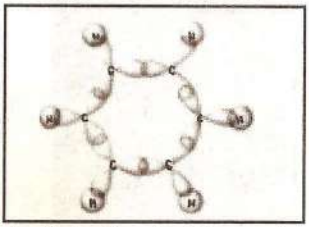


Sistemele ce conțin 6 electroni π delocalizați – **sextet aromatic** – sunt foarte stabile și explică tendința hidrocarburilor aromatice de a participa la reacția de substituție.

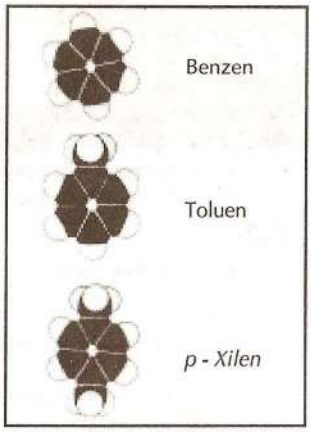
Pe măsură ce numărul de nuclee aromatice se mărește, caracterul aromatic se diminuează, deoarece delocalizarea electronilor nu mai este perfectă.

Sistemele de electroni delocalizați se găsesc și în structurile altor substanțe: grafit, metale etc.

Benzenul **nu** are în structura sa legături duble localizate.



Legăturile s în molecula benzenului



Modelele compacte ale unor arene

2.5.3. *Clasificarea și denumirea hidrocarburilor aromatice*

În funcție de numărul nucleelor benzenice, hidrocarburile aromatice sunt:

– **mononucleare;**

– **polinucleare.**

Arenele mononucleare cu una sau mai multe grupe alchil se numesc **alchilbenzeni.**

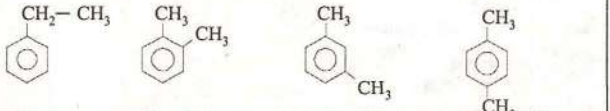
Tabelul 2.22. prezintă formulele și denumirile arenelor frecvent întâlnite.

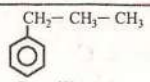
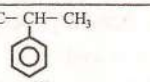
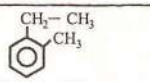
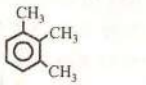
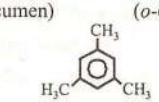
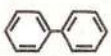
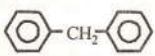
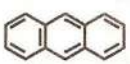
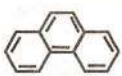
Activitate individuală 1

a) Determină formula moleculară pentru fiecare formulă plană din tabelul 2.22. și înscrio în spațiul corespunzător.

b) Analizează raportul de combinare dintre numărul atomilor de carbon și de hidrogen din moleculele arenelor mononucleare. Ce formulă generală prezintă? Procedează asemănător cu arenele polinucleare.

c) Ce concluzii se desprind în legătură cu denumirile arenelor?

Tipul arenei		Formulele plane și denumirile arenelor	Formula moleculară
Arene mononucleare	1	Benzen	
	2	Metilbenzen (toluen)	
	3	 Etilbenzen; 1,2-Dimetilbenzen (*o*-Xilen); 1,3-Dimetilbenzen (*m*-Xilen); 1,4-Dimetilbenzen (*p*-Xilen)	

Arene mononucleare	4	 *n*-Propilbenzen  *i*-Propilbenzen (cumen)  1-Etil-2-metilbenzen (*o*-etiltoluen)  1,2,3-Trimetilbenzen (hemimeliten)  1,3,5-Trimetilbenzen (mezitilen)	
Arene polinucleare cu nuclee izolate	5	 Difenil  Difenilmetan	Difenil ... Difenilmetan ...
Arene polinucleare cu nuclee condensate	6	Naftaten  Antracen  Fenantren	Naftalen.... Antracen... Fenantren...

Tabelul 2.22. Formulele şi denumirile unor arene

R: Formulele moleculare pentru **arenele mononucleare** din tabel:

1. C_6H_6; 2. C_7H_8; 3. C_8H_{10}; 4. C_9H_{12}. Din aceste date se deduce formula moleculară a arenelor mononucleare.

C_nH_{2n-6}, $n \geq 6$

– **Arenele polinucleare:**

- cu nuclee **izolate**	difenil	$C_{12}H_{10}$
	difenilmetan	$C_{13}H_{12}$
- cu nuclee **condensate**	naftalen (naftalină)	$C_{10}H_8$
	antracen, fenantren	$C_{14}H_{10}$.

Arenele polinucleare au formulele generale în funcţie de numărul de nuclee şi de modul de condensare a acestora:

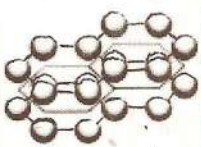
- arenele cu 2 nuclee:	- izolate	C_nH_{2n-14}, $n \geq 12$
	- condensate	C_nH_{2n-12}, $n \geq 10$.
- arenele cu trei nuclee condensate		C_nH_{2n-18}, $n \geq 14$.

Denumirile alchilbenzenilor se formează considerând ca hidrocarbură de bază benzenul. Unele din ele au şi denumiri uzuale (toluen, xilen, cumen etc.). În general, arenele mono- şi polinucleare au în denumirea lor sufixul **-en**, dar sunt şi excepţii (difenil, difenilmetan etc.)

Ca şi celelalte clase de hidrocarburi, arenele prezintă grupe hidrocarbonate (obţinute prin îndepărtarea formală a atomilor de hidrogen), cunoscute sub numele de **radicali aril.**

Pentru denumirea compuşilor aromatici este necesară cunoaşterea formulelor şi denumirilor unor radicali aril; cei mai importanţi sunt prezentaţi în tabelul de mai jos.

Hidrocarbura aromatică de la care provine radicalul	**Formulele şi denumirile radicalilor aril**				
Benzen	fenil	*o*-fenilen	*m*-fenilen	*p*-fenilen	
Metilbenzen (Toluen)	*o*-tolil	*m*-tolil	*p*-tolil	benzil	beziliden
Naftalen (Naftalină)	α-naftil			β-naftil	



Orbitalii p ai naftalinei

ACTIVITATE INDIVIDUALĂ 2

a) Identifică printre radicalii din tabelul anterior pe cei mono- şi divalenţi. Ce concluzie desprinzi în legătură cu denumirea lor?

b) Ştiind că arenele mononucleare se numesc şi **fenilalcani,** găseşte astfel denumirile potrivite pentru: etilbenzen, *n*-propilbenzen, izopropilbenzen.

ex.: metilbenzen → fenilmetan.

c) În tabelul 6.2. (4) sunt prezentate o parte din formulele arenelor izomere cu formula moleculară C_9H_{12}. Ce izomeri lipsesc?

R: a) Radicalii

– monovalenţi: fenil, tolil, benzil, naftil;

– divalenţi: fenilen, benziliden.

Denumirea radicalilor se formează utilizând aceleaşi sufixe folosite şi pentru radicalii celorlalte hidrocarburi:

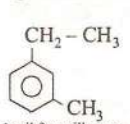
– monovalenţi: sufix: **-il**

– divalenţi: sufixe: **-ilen, -iliden.**

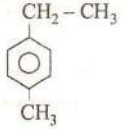
b)

Alchilbenzeni	Fenilalcani
Etilbenzen	Feniletan
n-Propilbenzen	1-Fenilpropan
i-Propilbenzen	2-Fenilpropan

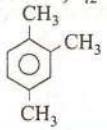
c) Sunt opt structuri ale arenelor izomere cu formula moleculară C_9H_{12}. În afara celor prezentate în tabelul 6.2. se mai pot scrie:



1-etil-3-metilbenzen



1-etil-4-metilbenzen



1,2,4-trimetilbenzen

2.5.4. *Surse naturale de hidrocarburi aromatice*

Sursele naturale importante pentru obţinerea arenelor sunt:

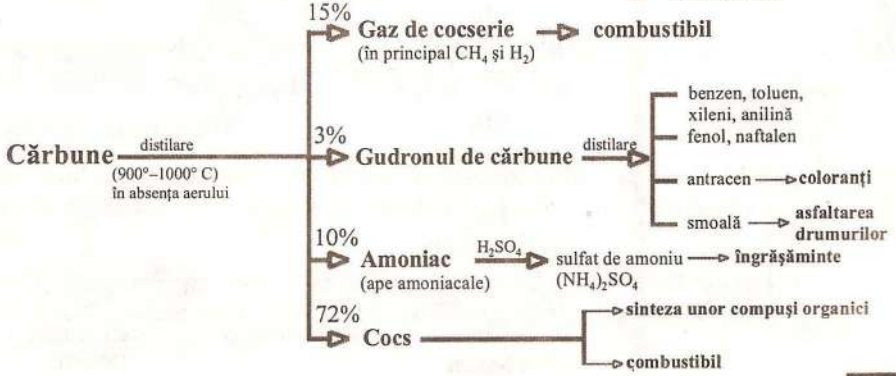
- cărbunele
- petrolul

Obţinerea hidrocarburilor aromatice din cărbunii de pământ se realizează prin **distilarea uscată** a acestora **în absenţa aerului** (900°–1000° C). Distilarea cărbunilor este un proces foarte complex, în urma căruia se formează un număr foarte mare de compuşi.

În schema de mai jos sunt prezentaţi cei mai importanţi compuşi separaţi la distilarea cărbunilor şi utilizările acestora.

Ciclul benzenic este frecvent întâlnit în moleculele unor compuşi naturali mai mult sau mai puţin complecşi, în special policiclici, având diverse funcţiuni organice (vitamine, coloranţi, indigo). Hidrocarburile aromatice sunt destul de rar întâlnite în natură.

Distilarea = operaţia unitară prin care componenţii unui amestec lichid se separă pe baza diferenţelor de volatilitate prin procese de vaporizare şi condensare.



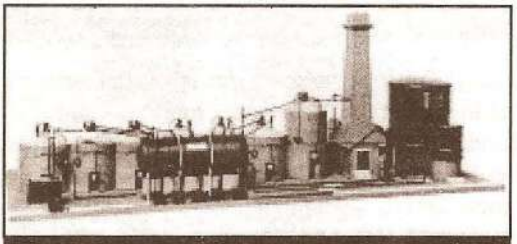
Termenul **distilare** este utilizat prin tradiție și pentru operații care nu sunt corelate cu definiția cunoscută (distilarea lemnului, a cărbunilor de pământ).

Tipurile de petrol în funcție de hidrocarburile predominante:

petrol parafinos	hidrocarburi saturate (până la 80%)
petrol intermediar	hidrocarburi saturate și aromatice
petrol asfaltos	predomină hidrocarburi aromatice

Tabelul 2.23. Tipuri de petrol.

Lazăr Edeleanu (1861–1941), chimist român, își dedică cea mai mare parte din activitatea sa de cercetare studiului petrolului, fiind autorul multor invenții și lucrări. Rafinarea petrolului cu SO_2 (1908) reprezintă primul proces de extracție cu solvent selectiv aplicat în tehnologia țițeiului.



Modelul unei distilării a cărbunelui, secolul al XIX-lea.

Obținerea hidrocarburilor aromatice din petrol se realizează atât prin procedee fizice, cât și chimice.

Țițeiul conține în funcție de tipul petrolului (tabelul 2.23.) între 20–50% hidrocarburi aromatice, în special mononucleare; benzenul și toluenul reprezintă aproximativ 10–15%.

Separarea din petrol a hidrocarburilor aromatice de cele saturate se realizează prin **procedee de extracție** cu solvenți selectivi în care se dizolvă numai arenele.

Unul din procedee folosește drept **solvent dioxidul de sulf lichid (SO_2)** – metoda chimistului român **Lazăr Edeleanu.** Hidrocarburile aromatice sunt mult mai solubile în SO_2 decât alte hidrocarburi.

În afara dioxidului de sulf se pot utiliza și alți solvenți selectivi: dietilenglicol, acetonă (pentru extracția benzenului), metiletilcetonă (pentru extracția toluenului).

Procedeul Edeleanu a avut o importanță deosebită mai cu seamă pentru faptul că la acea vreme nu se aplicau procedeele de reformare catalitică, care în prezent furnizează mari cantități de hidrocarburi aromatice.

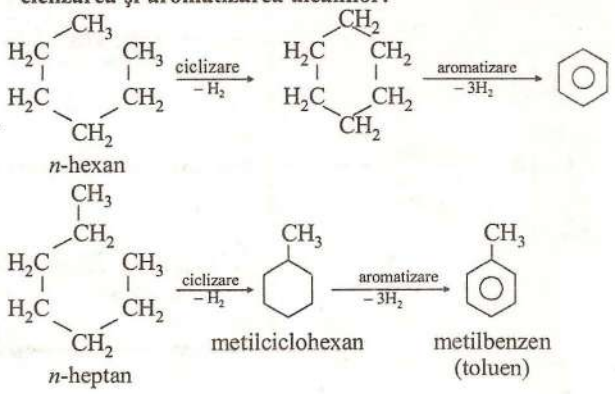
Reformarea catalitică este un procedeu chimic de ciclizare și aromatizare. Prin procesul de reformare catalitică se înțelege **transformarea hidrocarburilor saturate** (aciclice și ciclice) **din petrol în hidrocarburi aromatice,** în prezența catalizatorilor.

Reformarea catalitică se realizează în următoarele condiții:

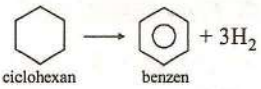
- temperatură 450°–520° C;
- presiune 15–20 atm;
- catalizatori: Pt/Al_2O_3.

În procesul de reformare catalitică au loc reacții chimice, ca:

- ciclizarea și aromatizarea alcanilor:

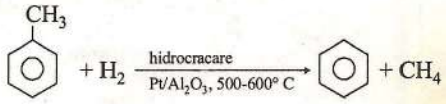


- **aromatizarea cicloalcanilor**



Hidrocarburile aromatice obținute din petrol nu rezultă în proporția solicitată de procesele petrochimice pentru care se utilizează. De aceea au loc și reacții prin care unele hidrocarburi mai puțin folosite sunt transformate în altele mai des întrebuințate.

Astfel, toluenul rezultă în proporția cea mai mare la prelucrarea petrolului, dar este mai puțin utilizat decât benzenul:



2.5.5. *Proprietățile fizice ale hidrocarburilor aromatice*

În general, arenele sunt hidrocarburi lichide sau solide cu miros caracteristic, insolubile în apă, solubile în solvenți organici.

Benzenul și toluenul sunt lichide incolore, cu miros pătrunzător, insolubile în apă, solubile în solvenți organici.

Atât benzenul, cât și toluenul sunt utilizați ca solvenți pentru numeroase substanțe organice. Un dezavantaj major al utilizării **benzenului** este **toxicitatea acestuia**. Toluenul fiind mai puțin toxic, este folosit în mai mare măsură ca solvent.

Naftalina este o substanță solidă, albă, insolubilă în apă; prezintă proprietatea de a sublima.

Majoritatea arenelor (în special benzenul și arenele polinucleare) au acțiune cancerigenă.

ACTIVITATE INDIVIDUALĂ 3

Folosind datele din tabelul 2.24, explică de ce punctul de topire al benzenului este mai mare decât al toluenului, deși masa moleculară a benzenului este mai mică.

Hidrocarbura	*P.f.* (° C)	*P.t.* (° C)	d_4^{20} g/cm^3
Benzen	80	5,5	0,879
Toluen	111	–95	0,866

Tabelul 2.24. Constante fizice ale benzenului și toluenului.

R: Benzenul are punctul de topire mai mare pentru că are structură simetrică.

ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

Pune într-o eprubetă 1mL toluen (sau benzen) și 2mL apă. Ce observi? Care din cele două substanțe se află în stratul superior? De ce?

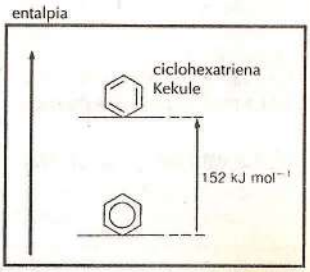
Toxicitatea benzenului

Benzenul este o substanță foarte toxică prin **ingestie, inhalare sau absorbție cutanată**; este considerat cancerigen. **Trebuie manipulat cu atenție.**

Inhalarea repetată a unor concentrații mici de benzen, pe o perioadă lungă de timp, poate conduce la efecte ce includ maladii severe ale sângelui, care în cele din urmă pot fi chiar letale.

Rezervoarele de benzen, ca și alte substanțe chimice toxice, trebuie să aibă simbolul de mai sus, care avertizează asupra pericolului.

2.5.6. *Proprietățile chimice ale hidrocarburilor aromatice*



Diferența entalpiilor de formare dintre cele două structuri justifică stabilitatea mare a inelului benzenic (cu cât entalpia este mai mică cu atât stabilitatea este mai mare).

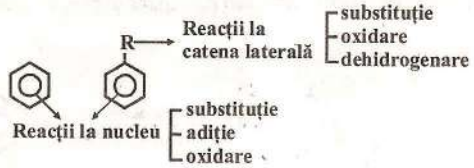
Reacțiile caracteristice nucleului aromatic sunt reacțiile de substituție.

Halogenarea catalitică a arenelor constituie o metodă importantă pentru obținerea compușilor halogenați aromatici.

Proprietățile chimice ale arenelor se pot împărți în două categorii:

A. Proprietățile nucleului aromatic

B. Proprietățile catenei laterale (pentru alchilarene).



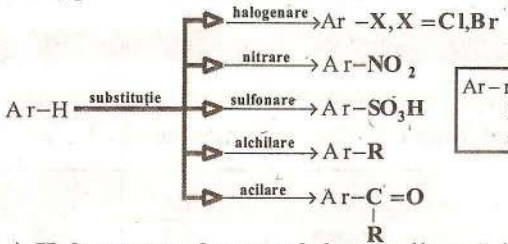
A. Proprietățile nucleului aromatic

Datorită structurii aromatice, arenele participă cu **ușurință la reacții de substituție**, iar în condiții mai energice, la **reacții de adiție și oxidare.**

1. Reacții de substituție la nucleul aromatic

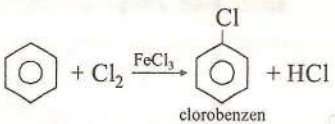
Substituția la benzen are loc ușor, datorită orbitalului molecular delocalizat π care justifică stabilitatea nucleului și tendința acestuia către acest tip de reacție.

Principalele reacții de substituție la nucleul aromatic (benzen) pot fi sintetizate în schema:



Ar – rest de hidrocarbură aromatică

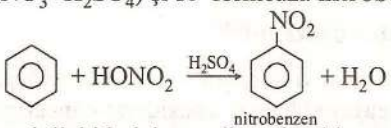
a) **Halogenarea benzenului** se realizează în condiții catalitice cu clor sau brom:



clorobenzen

Clorurarea benzenului (asemănător halogenării alcanilor) duce la formarea unui amestec de compuși mono- și policlorurați. Astfel, alături de clorobenzen, se formează di- și triclorobenzen.

b) **Nitrarea benzenului** are loc în prezența amestecului sulfonitric ($HNO_3+H_2SO_4$) și se formează **nitrobenzen.**



nitrobenzen

Nitrobenzenul, lichid uleios, galben deschis, se utilizează:

– pentru obținerea anilinei (amină aromatică);

– ca intermediar în industria coloranților și a medicamentelor;

– în industria parfumurilor, datorită mirosului specific de migdale amare.

Utilizările clorobenzenului:
– obținerea insecticidului DDT
– intermediar în industria coloranților

Nitrarea arenelor este o metodă importantă pentru obținerea nitroderivaților aromatici.

Medicamente

Nitrobenzenul se poate recunoaște după mirosul lui caracteristic de migdale amare.

Nitrobenzenul separat se poate usca pe clorură de calciu anhidră ($CaCl_2$).

ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

Nitrarea benzenului

– Toarnă într-un balon cu capacitatea de 50mL, 2–3mL HNO_3 concentrat.

– Adaugă 3–4mL H_2SO_4 concentrat. *Atenție! Amestecul se încălzește.*

– Răcește balonul sub jet de apă.

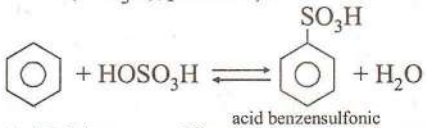
– Pune prin picurare peste amestecul sulfonitric aprox. 2mL benzen, agitând și răcind continuu, până se adaugă toată cantitatea de benzen.

– Încălzește balonul aprox. 5 min (la 60° C) pe o baie de apă.

– Toarnă amestecul de reacție într-un pahar Berzelius ce conține aprox. 25mL apă rece. Nitrobenzenul, un lichid uleios de culoare galbenă, se va separa cu ajutorul unei pâlnii de separare.

Notează observațiile în tabelul activității experimentale.

c) Sulfonarea benzenului este reacția prin care atomul de hidrogen se substituie cu grupa sulfonică ($-SO_3H$); prin reacția benzenului cu acid sulfuric concentrat se obține **acid benzensulfonic.**



acid benzensulfonic

Acidul benzensulfonic este un acid organic tare (puternic ionizat în soluție apoasă), solid cristalin și cu o mare solubilitate în apă. Se utilizează pentru:

– obținerea fenolului (C_6H_5–OH);

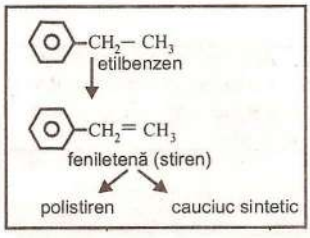
– industria coloranților;

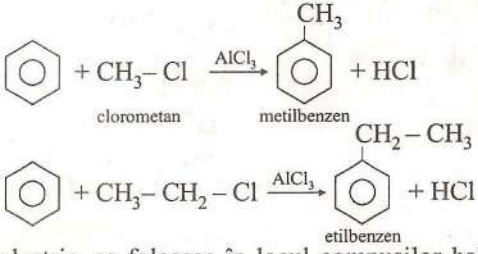
– obținerea detergenților.

d) Alchilarea benzenului (alchilarea Friedel–Crafts) este procesul chimic prin care atomi de hidrogen se substituie cu radicali alchil.

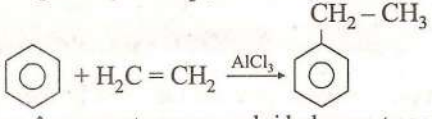
Friedel și Crafts au descoperit în 1877 proprietatea clorurii de aluminiu anhidre de a cataliza reacția benzenului (sau a altor arene) cu derivați halogenați.

Alchilarea Friedel–Crafts reprezintă o metodă importantă pentru obținerea alchilarenelor.





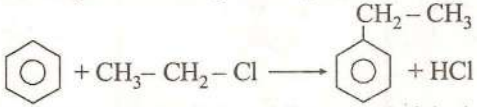
În industrie, se folosesc în locul compușilor halogenați, alchene în prezența $AlCl_3$ și a urmelor de apă.



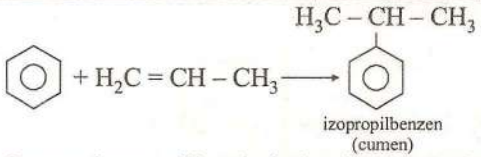
De fapt, reacția are loc tot ca o alchilare, în prezența compusului halogenat care se formează în mediul de reacție:

$AlCl_3 + 3HOH \rightarrow Al(OH)_3 + 3HCl$

$H_2C = CH_2 + HCl \rightarrow H_3C - CH_2 - Cl$



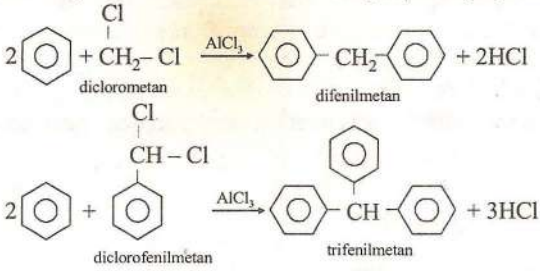
Asemănător se obține industrial cumenul, folosind benzen și propenă.



Cumenul este utilizat în industrie pentru obținerea:

- fenolului;
- acetonei;
- α-metilstirenului $\rightarrow$ cauciuc sintetic.

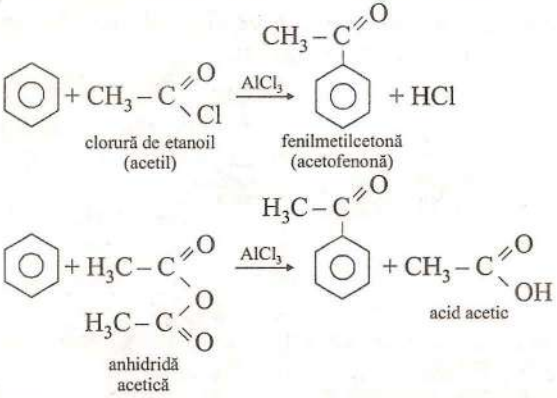
La reacția de alchilare Friedel-Crafts pot participa și compuși polihalogenați:



e) Acilarea benzenului este reacția prin care atomul de hidrogen se substituie cu grupa acil $R-C\overset{O}{\diagdown}$ în prezența clorurii de aluminiu ($AlCl_3$). Produșii reacției de acilare a arenelor sunt **compuși carbonilici**. Grupa acil se introduce prin tratarea cu cloruri acide sau anhidride acide.

Clorurile acide și anhidridele acide sunt derivați funcționali ai acizilor carboxilici.

$R-C\overset{O}{\diagdown}$	Acil
$H-C\overset{O}{\diagdown}$	Metanoil (formil)
$H_3C-C\overset{O}{\diagdown}$	Etanoil (acetil)
$CH_3-CH_2-C\overset{O}{\diagdown}$	Propanoil (propionil)



Acilarea Friedel-Crafts este o metodă utilizată pentru obținerea cetonelor cu radicali aromatici.

ACTIVITATE INDIVIDUALĂ 4

Scrie ecuațiile reacțiilor care au loc între benzen și: a) brom; b) 2-cloropropan; c) 1,2-dicloroetan; d) clorură de propanoil. Denumește compușii rezultați.

Substituția la omologii și derivații benzenului

Când pe nucleul aromatic există un substituent (radical alchil sau grupă funcțională), locul ocupat de următorul substituient depinde de natura celui preexistent.

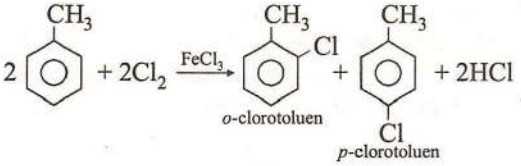
Y grupă funcțională	**R grupă alchil**
Y	R

Astfel, substituenții existenți pe nucleu se împart în două grupe:

a) Substituenții de ordinul I orientează noul substituent în pozițiile *orto* și *para;*

ex.: $-R(-CH_3, -CH_2-CH_3)$, halogeni (F, Cl, Br, I), $-OH$, $-NH_2$, $-OR$, $-NHR$ etc.

– De exemplu, la **clorurarea catalitică a toluenului** se formează un amestec de *orto* și *para*-clorotoluen.



Substituienții de ordinul I activează nucleul aromatic (cu excepția halogenilor), reacția de substituție având loc cu viteză mai mare decât la benzen.

ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

Bromurarea benzenului și toluenului

– Introdu în două eprubete 2mL benzen, respectiv 2mL toluen. Adaugă în fiecare eprubetă aprox. 2g pilitură de fier și câte 4mL soluție Br_2/CCl_4 5%.

– Lasă eprubetele în repaus și observă-le după 2-3min. Ce constați? Notează în tabelul activităților experimentale.

După câteva minute, în eprubeta în care se află toluen, soluția brună s-a decolorat și s-a degajat un gaz care este acidul bromhidric. Poți verifica prezența acidului cu o hârtie indicator la gura eprubetei.

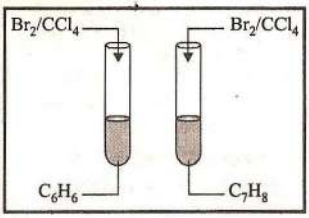
În eprubeta cu benzen nu are loc nici o schimbare.

– Încălzește această eprubetă câteva minute pe baie de apă la 60°–70° C. Ce observi? Scrie ecuațiile reacțiilor ce au loc.

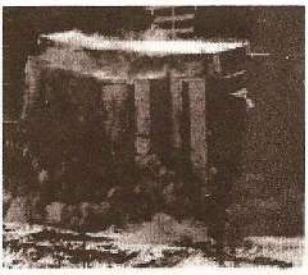
Decolorarea soluției Br_2/CCl_4 are loc la rece, în cazul toluenului, și numai la cald în cazul benzenului.

Toluenul este mai reactiv decât benzenul în reacțiile de substituție la nucleu.

– Prin **nitrarea toluenului** se obține în prima etapă un amestec de *o-* și *p*-nitrotoluen; la nitrare avansată, se obține 2,4-dinitrotoluen și în final 2,4,6-trinitrotoluen (TNT).

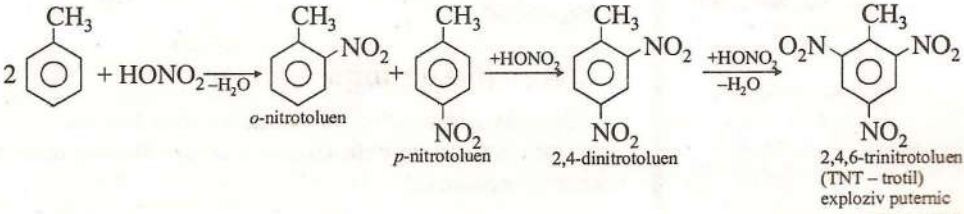


Decolorarea soluției de brom se produce mai repede în cazul toluenului, pentru că substituenții de ordin I activează nucleul aromatic



Utilizarea explozivilor

Trinitrotoluenul este o substanță solidă, utilizată ca exploziv în scopuri militare sau pașnice. Aprins în aer, arde liniștit, cu fum mult; amorsat de un șoc termic, explodează violent. Explozia TNT-ului reprezintă o ardere bruscă a carbonului și hidrogenului conținut, pe seama oxigenului din grupele nitro.

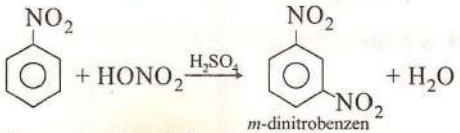


b) Substituenții de ordinul II orientează noul substituent în poziția meta; exemple:

$-NO_2$, $-SO_3H$, $-C(=O)OH$, $-CHO$, $-C(=O)Cl$, $-C \equiv N$ etc.

Substituenții de ordinul II dezactivează nucleul aromatic, reacțiile de substituție având loc mai greu decât la benzen.

– La **nitrarea nitrobenzenului** se obține metadinitrobenzen:

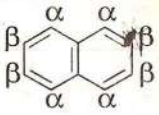


m-dinitrobenzen

La nitrarea benzenului, se poate forma concomitent și *meta*-dinitrobenzen.

Arenele polinucleare participă la aceleași tipuri de **reacții de substituție** ca și benzenul.

Spre deosebire de benzen care are cele șase poziții echivalente, naftalina are poziții de reactivitate diferită.

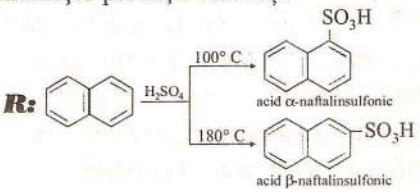


Pozițiile α sunt mai reactive decât β.

Acizii naftalinsulfonici sunt intermediari importanți în obținerea coloranților.

ACTIVITATE INDIVIDUALĂ 5

Scrie produșii sulfonării naftalinei, știind că la 100° C sulfonarea are loc în poziția α, iar la 180° C are loc în poziția β. Denumește produșii rezultați.



ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

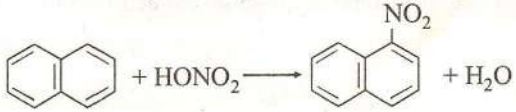
Nitrarea naftalinei

– Pune într-o eprubetă aprox. 3 mL HNO_3 conc. și 0,5mL H_2SO_4 conc.

– Răcește amestecul sub jet de apă.

– Introdu în eprubeta cu amestec sulfonitric aprox. 1g naftalină. Ce observi? Completează tabelul activității experimentale. Scrie ecuația reacției știind că nitrarea s-a realizat în poziția α.

În eprubeta ce conține amestec sulfonitric și naftalină a apărut **culoarea galbenă** specifică **nitroderivaților aromatici**.

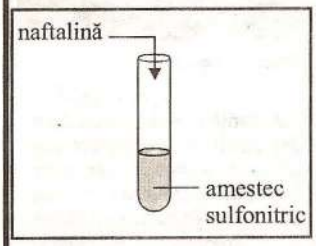


α-nitronaftalină

2. Reacțiile de adiție la arene

Adiția la hidrocarburile aromatice are loc în condiții energice, întrucât arenele au un caracter saturat pronunțat **(caracter aromatic)**.

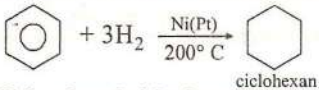
EXTINDERE



β-nitronaftalina se obține numai prin metode indirecte.

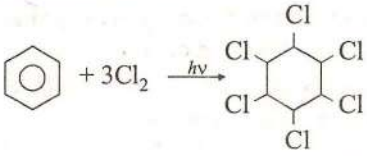
Adiția la benzen are loc în condiții energice. La arenele polinucleare, caracterul aromatic se diminuează, se accentuează caracterul nesaturat și adiția decurge mai ușor decât la benzen.

– **Adiția hidrogenului la benzen** duce la formarea ciclohexanului (solvent frecvent utilizat în industrie).



ciclohexan

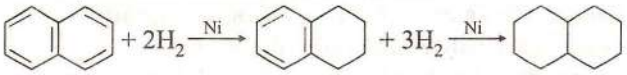
– **Adiția clorului la benzen** are loc în prezența luminii ultraviolete, rezultând un amestec de 5 izomeri geometrici ai hexaclorociclohexanului.



hexaclorociclohexan

Unul dintre acești izomeri, cunoscut sub numele de Lindan (Gammexan), se utilizează ca insecticid.

Adiția hidrogenului la naftalină are loc mai ușor decât la benzen, datorită diminuării caracterului aromatic.



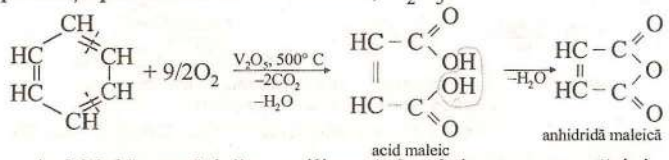
tetralină (tetrahidronaftalină) — decalină (decahidronaftalină)

3. Reacțiile de oxidare la nucleul aromatic

Benzenul și în general inelul aromatic manifestă rezistență la oxidare chiar în prezența oxidanților energici ($KMnO_4/H_2SO_4$).

Cu oxigenul din aer, la **temperatură ridicată** și în **prezența catalizatorilor**, arenele se oxidează la nucleu:

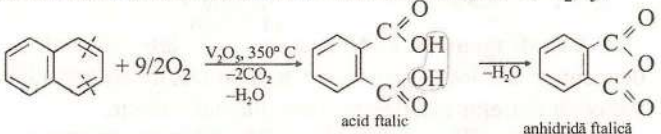
– **Oxidarea benzenului** cu oxigen molecular, la 500° C în prezența pentaoxidului de vanadiu, V_2O_5:



acid maleic — anhidridă maleică

Anhidrida maleică se utilizează în obținerea unor rășini sintetice și în sinteze organice.

– **Oxidarea naftalinei** are loc în condiții mai puțin energice pentru că naftalina are caracterul aromatic mai diminuat (350°C, V_2O_5)



acid ftalic — anhidridă ftalică

Anhidrida ftalică este utilizată la obținerea **fenolftaleinei (indicator),** a unor rășini sintetice, a plastifianților.

– **Oxidarea antracenului** are loc și mai ușor, comparativ cu naftalina, deoarece se accentuează caracterul nesaturat; oxidarea poate avea loc și în prezența oxidanților ($K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$), în pozițiile 9 și 10 (poziții cu reactivitate mărită).

Ciclohexanul este utilizat ca solvent în special pentru preparate antifungice, având el însuși proprietăți antimicotice slabe. În concentrații mari poate fi narcotic. Ciclohexanul trebuie manipulat cu atenție, fiind iritant pentru piele, ochi și mucoase.

Tetralina și decalina se utilizează ca solvenți în special pentru: grăsimi, ceară și uleiuri. Sunt utilizate ca agenți degresanți.

Acidul maleic format intermediar se deshidratează din cauza temperaturii ridicate, formând anhidridă.

Rășini naturale = amestec complex de compuși organici, amorf, solid sau semilichid, secretat de unele plante, cum ar fi șelacul.

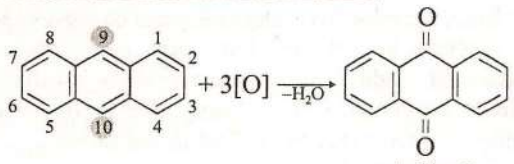
Rășini sintetice = substanțe macromoleculare obținute pe cale artificială (prin policondensare) cu proprietăți asemănătoare celor naturale; se utilizează ca adezivi, pentru obținerea lacurilor și vopselelor.

Amintește-ți!

Ce sunt indicatorii?

Cum se modifică culoarea fenolftaleinei în mediu acid și bazic?

OPȚIONAL



antrachinonă

Antrachinona este un intermediar important în **industria coloranților.**

ACTIVITATE INDIVIDUALĂ 6

Scrie ecuația reacției dintre $K_2Cr_2O_7$, H_2SO_4 și antracen. Folosește cunoștințele dobândite la oxidarea alchenelor!

Arderea arenelor are loc cu flacără ce degajă mult fum din cauza conținutului ridicat în carbon:

$$C_6H_6 + \frac{15}{2}O_2(g) \rightarrow 6CO_2(g) + 3H_2O(l);\ \Delta H = -3268 kJ/mol$$

Arenele **nu** sunt utilizate drept combustibil.

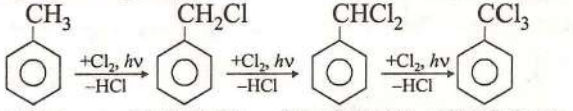
B. Reacții chimice ale catenei laterale

Catena laterală din structura alchilbenzenilor participă la reacțiile caracteristice hidrocarburilor saturate.

Atomii de hidrogen ai carbonului legat direct de nucleul benzenic – **poziție benzilică** – sunt mai reactivi decât ceilalți atomi de hidrogen din catenă.

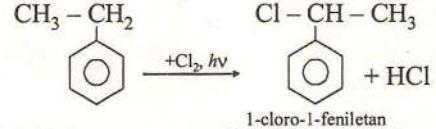
În cele ce urmează, se vor studia câteva reacții mai importante la catena laterală, pentru toluen, xileni, etilbenzen.

➢ **Halogenarea fotochimică a toluenului** are loc cu Cl_2 sau Br_2 și formează, ca și în cazul alcanilor, un amestec de compuși halogenați:



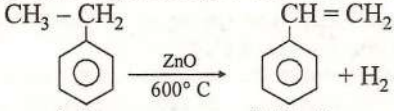
toluen — clorofenilmetan (clorură de benzil) — diclorofenilmetan (clorură de benziliden) — triclorofenilmetan

La alchilbenzenii cu catene mai lungi, reacțiile au loc selectiv în poziția benzilică.



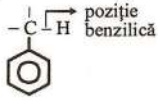
1-cloro-1-feniletan

➢ **Dehidrogenarea catalitică la catena laterală** a alchilbenzenilor are loc cu formarea monomerilor importanți în industria maselor plastice și a cauciucului sintetic.

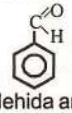


feniletan (etilbenzen) — feniletenă (stiren)

Amintește-ți!
Principalele reacții chimice ale alcanilor sunt:
- substituție;
- dehidrogenare, cracare;
- izomerizare;
- oxidare.



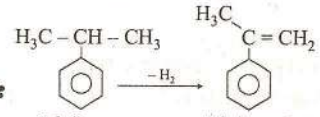
Clorura de benziliden este utilizată pentru obținerea industrială a **benzaldehidei:**



Benzaldehida are un miros plăcut, aromatic (asemănător migdalelor amare). Este cunoscută și sub numele de ulei de migdale deoarece se poate extrage din migdale amare. Se utilizează ca aromatizant în industria alimentară, a coloranților și a medicamentelor.

Activitate individuală 7

Scrie ecuația reacției de dehidrogenare a cumenului. Denumește produsul reacției.



2-fenilpropan (cumen) — 2-fenilpropenă (α-metilstiren)

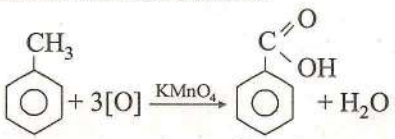
R:

Despre utilizările stirenului și α-metilstirenului ai aflat în paginile anterioare. Amintește-ți!

➢ **Reacțiile de oxidare** la catena laterală duc la formarea unor produși cu multe aplicații practice.

Oxidarea arenelor la catena laterală poate avea loc în prezența oxigenului furnizat de agenții oxidanți sau a oxigenului din aer, în condiții catalitice.

Oxidarea toluenului decurge în condiții relativ blânde, cu formarea **acidului benzoic.**



acid benzoic

a- *Metilstirenul este utilizat pentru obținerea maselor plastice.*

Alcanii sunt inerți față de agenții oxidanți în soluție apoasă; totuși, catena laterală a arenelor este sensibilă la acțiunea soluției de $KMnO_4$ (datorită poziției benzilice).

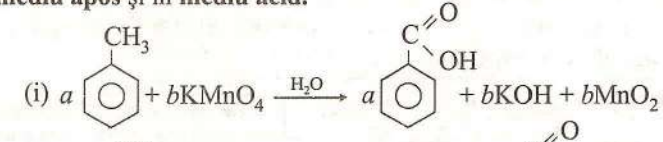
Întrucât metanul, în condiții similare, este total nereactiv, se poate deduce că nucleul aromatic activează catena laterală.

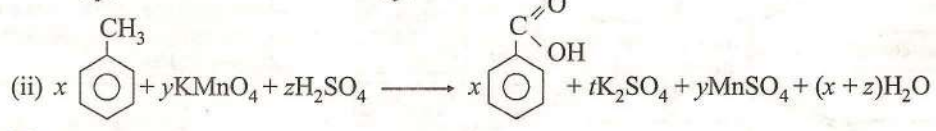
Deoarece reacția are loc cu modificarea culorii:

$\underset{\text{violet}}{MnO_4^-(aq)} \rightarrow \underset{\text{incolor}}{Mn^{2+}(aq)}$ (sau $\underset{\text{pp.brun}}{MnO_2}$) se poate utiliza pentru a diferenția toluenul de benzen.

Activitate individuală 8

Stabilește coeficienții reacției de oxidare (utilizând metoda redox) a toluenului cu $KMnO_4$ în **mediu apos** și în **mediu acid.**

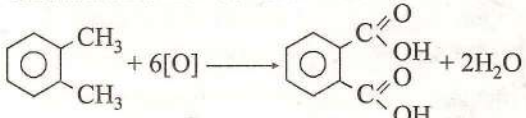




R: (i) $a = 1$; $b = 2$;

(ii) $x = 5$; $y = 6$; $z = 9$; $t = 3$.

Oxidarea xilenilor conduce la acizi ftalici

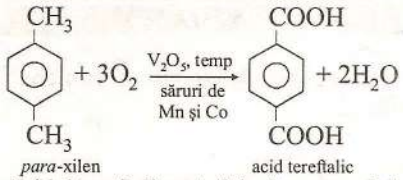


orto-xilen — acid ftalic

Oxidarea *orto*-xilenului cu aer (350°–400° C) și catalizatori duce la formarea anhidridei ftalice (prin deshidratarea acidului ftalic).

EXTINDERE

Oxidarea arenelor la catena laterală constituie o metodă importantă pentru obținerea acizilor carboxilici.

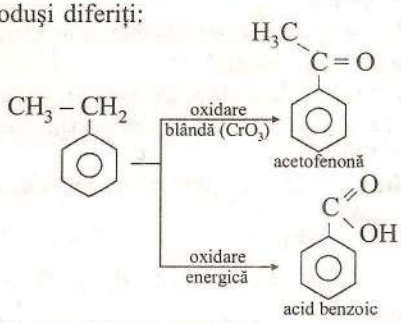


para-xilen — acid tereftalic

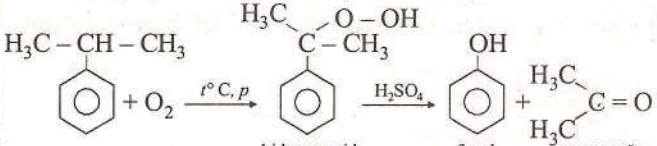
Acidul tereftalic este folosit pentru obținerea fibrelor sintetice de tip **terom**. Ce altă substanță (despre care ai învățat) este utilizată în sinteza acestor fibre?

Reacțiile de oxidare cu oxigen molecular se numesc reacții de autooxidare.

– **Oxidarea etilbenzenului** formează, în funcție de condiții, produși diferiți:



– **Oxidarea izopropilbenzenului** (autooxidare) constituie o metodă importantă pentru obținerea fenolului:



hidroperoxid de cumen — fenol — propanonă (acetonă)

Utilizări

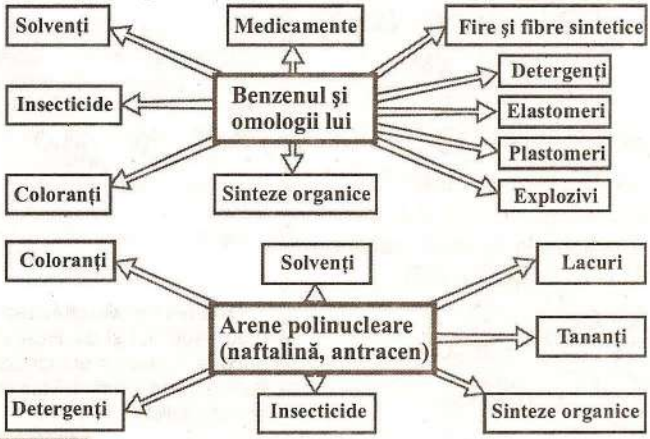
– **fenol:** medicamente, coloranți, fenoplaste, fibre sintetice (relon), erbicide, antiseptic;

– **acetonă:** solvent, sticlă plexi, produse farmaceutice.

2.5.7. *Utilizările arenelor*

În paginile anterioare, studiind proprietățile chimice ale arenelor, ai aflat o serie de utilizări practice ale acestora. Hidrocarburile aromatice reprezintă o clasă deosebit de importantă de compuși organici, întrucât sunt surse importante pentru obținerea unor compuși utili în viața cotidiană, în industrie și ca intermediari în alte sinteze organice.

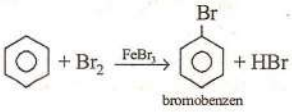
Prin studiul hidrocarburilor se constată că acestea sunt surse importante de energie și materii prime pentru o gamă largă de substanțe organice.



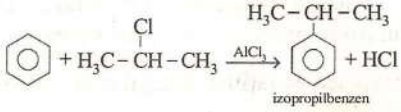
Tanant = substanță naturală sau sintetică (anorganică sau organică) utilizată la tăbăcirea pieilor crude.

Soluțiile activităților individuale

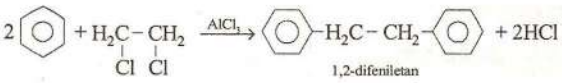
Activitatea individuală 4

a) 

bromobenzen

b) 

izopropilbenzen

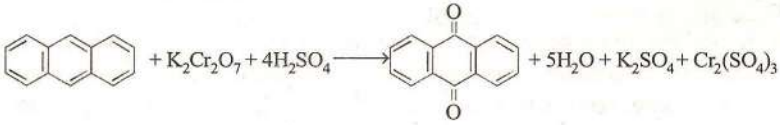
c) 

1,2-difeniletan

d)

etilfenilcetonă

Activitatea individuală 6



EVALUARE HIDROCARBURI AROMATICE

După parcurgerea conținuturilor referitoare la hidrocarburile aromatice, trebuie să ai competența necesară pentru rezolvarea testului de evaluare și pentru utilizarea cunoștințelor acumulate; în acest scop învață noțiunile esențiale precizate la începutul temei, astfel încât:

- să explici structura benzenului, caracterul aromatic;
- să denumești corect arenele și produșii care intervin în transformările lor chimice;
- să enumeri fracțiunile rezultate la distilarea uscată a cărbunilor de pământ;
- să scrii ecuațiile reacțiilor chimice care au loc la reformarea catalitică;
- să enumeri principalele proprietăți fizice al benzenului și toluenului;
- să scrii ecuațiile reacțiilor chimice care ilustrează proprietățile chimice ale arenelor atât la nucleu, cât și la catena laterală;
- să efectuezi activitățile experimentale;
- să notezi observațiile în tabelul activității experimentale;
- să interpretezi rezultatele notate în urma experimentelor;
- să rezolvi exercițiile și problemele propuse.

Pentru consolidarea cunoștințelor și formarea competențelor, înaintea testului de evaluare, rezolvă exercițiile și problemele propuse.

APLICAȚII

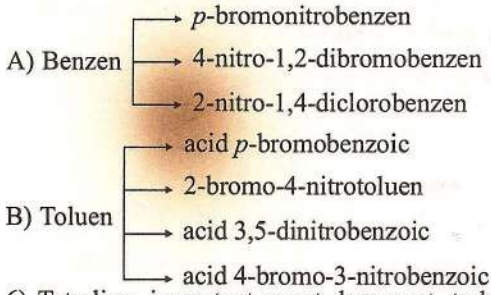
1. Scrie formulele plane și denumirile arenelor cu formula moleculară C_9H_{10} (6 izomeri).
2. Explică prin cuvinte proprii sensul noțiunilor:
   a) caracter aromatic; b) reacție Friedel-Crafts; c) substituenți de ordinul II.
3. Scrie reacțiile etilbenzenului cu reactanții precizați, indicând denumirile produșilor rezultați:

a) HNO_3 (H_2SO_4); b) Br_2($FeBr_3$); c) Cl_2 ($h\nu$);

d) CH_3Cl($AlCl_3$); e) H_2SO_4; f) $KMnO_4/H_2SO_4$.

4. Determină structura hidrocarburii aromatice cu formula moleculară C_9H_{12} care prin monoclorurare în prezența $FeCl_3$ formează un singur compus.

5. Scrie succesiunea ecuațiilor reacțiilor prin care au loc următoarele transformări:



6) Tetralina, important agent degresant, trebuie manipulată cu atenție, fiind iritantă pentru piele, ochi, mucoase; se obține prin hidrogenarea naftalinei în condiții catalitice. Prin oxidarea tetralinei se formează anhidrida ftalică. Calculează cantitatea de anhidridă ftalică (kg, kmoli) care se formează din 600kg tetralină la un randament de 80%.

7) Determină formula și denumirea arenei mononucleare care la nitrare formează un singur mononitroderivat cu 9,27% azot.

8) Calculează volumul soluției de $K_2Cr_2O_7/H^+$ 3M care se consumă la oxidarea a 0,5moli antracen. Ce cantitate de antrachinonă de puritate 95% se formează?

9) Calculează raportul molar toluen: *orto*-xilen dintr-un amestec al celor două hidrocarburi, dacă la oxidarea lor rezultă un amestec echimasic de acid benzoic și anhidridă ftalică.

10) Se obțin 369kg nitrobenzen prin nitrarea unei cantități de 273kg benzen. Calculează:
a) randamentul reacției;
b) masa de amestec nitrant necesară, dacă se utilizează soluții de H_2SO_4 98% și HNO_3 63%, iar raportul molar este $HNO_3 : H_2SO_4 = 1 : 3$.

11) Prin alchilarea a 624 kg benzen cu propenă rezultă 1044 kg amestec de izopropilbenzen și diizopropilbenzen. Considerând că benzenul și propena se consumă integral, calculează cantitatea de propenă necesară.

12) Utilizând ca materie primă metanul, printr-un șir de transformări se obțin 305 g acid benzoic. Calculează volumul de metan necesar (c.n), dacă randamentul global de transformare a metanului este 40%.

13) Prin clorurarea catalitică a benzenului se obține un amestec de compuși clorurați. Considerând că se formează o masă de reacție ce conține monoclorobenzen, diclorobenzen și triclorobenzen în raport molar 1 : 2 : 0,5, calculează procentul de clor (% masă) din masa de reacție.

14) Se obțin 360kg acetofenonă prin acilarea Friedel-Crafts a benzenului cu clorură de acetil, randamentul reacției fiind 90%. Calculează volumul de benzen ($r = 0,88 g/cm^3$) necesar și masa de clorură de acetil consumată.

TEST DE EVALUARE

1. Scrie formulele hidrocarburilor care au următoarele denumiri, precizând relația dintre cei doi termeni ai fiecărei perechi:
   a) etilbenzen – feniletan;
   b) 1,3-dimetilbenzen – *orto*-xilen; c) benzen – toluen.

2. i) Scrie ecuațiile reacțiilor toluenului și benzenului cu:
   a) Cl_2 în condiții catalitice; b) Cl_2 în condiții fotochimice.
   ii) Denumește produșii rezultați.

3. Scrie succesiunea ecuațiilor reacțiilor prin care, utilizând ca materie primă organică metanul și substanțe anorganice, se obține:
   a) acid benzensulfonic; b) acid benzoic; c) stiren (feniletenă).

4. Asociază corespunzător cifrele din coloana I cu literele din coloana B.

A) substituenți de ordin I	a) orientează noul substituent în meta
B) substituenți de ordin II	b) $-NO_2$
	c) $-OH$
	d) $-C(=O)OH$
	e) $-NH_2$
	f) orientează noul substituent în orto și para
	g) $-CH_2-CH_3$

5. Precizează utilizările practice ale:
   a) trinitotoluenului;
   b) anhidridei ftalice;
   c) stirenului;
   d) hexaclorociclohexanului.

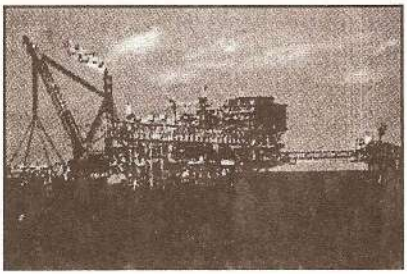
6. Nitrobenzenul, intermediar important pentru obținerea coloranților, se obține industrial prin nitrarea benzenului. Dacă se supun nitrării 780 kg benzen și se obțin 1000 kg nitrobenzen, calculează:
   a) randamentul reacției de nitrare;
   b) masa soluției de acid azotic 63% consumat, dacă se utilizează un exces de 10%;
   c) masa de nitrobenzen, considerând că 24,6% din nitrobenzen se transformă în dinitrobenzen.

Petrolul – sursă importantă de energie şi materii prime organice

Pentru perioada de recapitulare (fixare a cunoştinţelor) şi evaluare a cunoştinţelor referitoare la hidrocarburi, întocmeşte un referat care să aibă ca temă:

– ***Petrolul*** – sursă importantă de energie şi materii prime sau ***Tipuri de combustibili utilizaţi ca surse de energie.***

Ţiţeiul (petrolul brut), cunoscut încă din Antichitate, devine începând cu a doua jumătate a secolului al XIX-lea, o importantă sursă de energie, iar mai târziu, o materie primă de bază pentru substanţele organice, dezvoltându-se astfel o nouă ramură a chimiei, **petrochimia.** Datorită importanţei deosebite a acestei bogăţii naturale a fost numit şi „aurul negru". Cererea imensă de petrol pentru asigurarea nevoilor mondiale de energie a dus la apariţia sondelor de petrol în cele mai îndepărtate locuri ca: Marea Nordului, Nordul Alaskăi.



Producţia de petrol pe plan mondial creşte vertiginos, ajungând în prezent la peste 3 miliarde tone anual.

Multe informaţii referitoare la petrol le-ai aflat pe parcursul studiului chimiei de clasa a VIII-a şi clasa a XI-a, la studiul hidrocarburilor.

Utilizând diverse surse de informaţii (cărţi, reviste, dicţionare, internet etc.), documentează-te şi întocmeşte un referat despre petrol, care poate avea următorul plan:

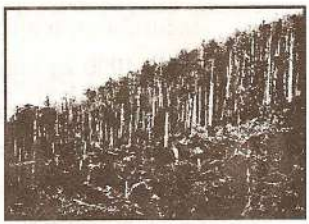
- ***Scurt istoric;***
- ***Starea naturală*** – zăcăminte în ţara noastră şi pe glob;
- ***Originea petrolului*** – ipoteze asupra formării;
- ***Compoziţia petrolului*** – tipuri de petrol în funcţie de natura hidrocarburilor prezente;
- ***Extracţia petrolului*** – zăcământ $\xrightarrow{\text{forare}}$ **sondă** (separare de gaze, decantare) → **schelă** → **rafinărie.**
- ***Proprietăţile fizice ale petrolului***
- ***Prelucrarea petrolului în rafinării***

  – **primară** (fracţiunile rezultate au fost studiate la alcani)

  – **secundară** (cea mai mare parte din procesele chimice utilizate în cadrul acestei prelucrări au fost studiate la proprietăţile chimice ale hidrocarburilor. Utilizează în acest scop şi schema de pe pagina următoare.

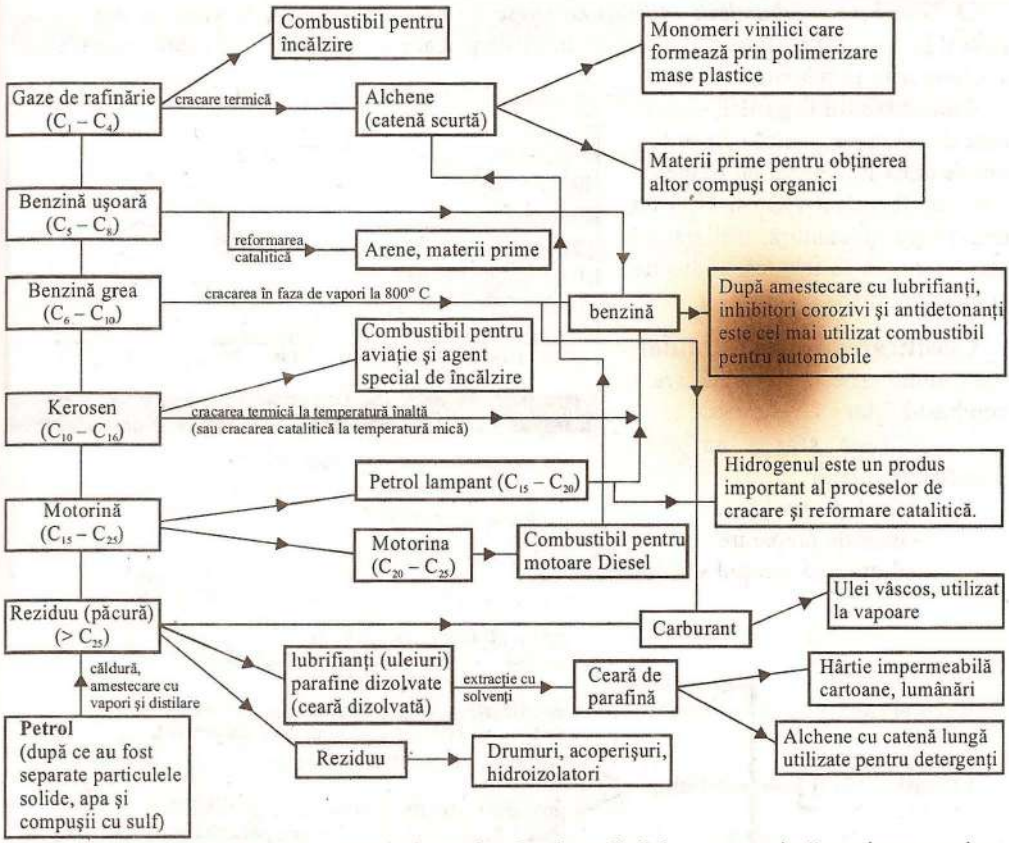
Petru Poni (1841–1925), chimist şi mineralog român; printre numeroasele sale studii se numără şi cele referitoare la compoziţia petrolului din România.

- ***Prelucrarea petrochimică*** – valorifică ţiţeiul într-o gamă foarte variată şi deosebit de rentabilă. Prin procese chimice definite (o bună parte din ele le-ai studiat) majoritatea produselor prelucrării secundare sunt transformate fie în materii prime industriale, fie în produşi finiţi de uz industrial sau de larg consum.



Efectele poluării în natură

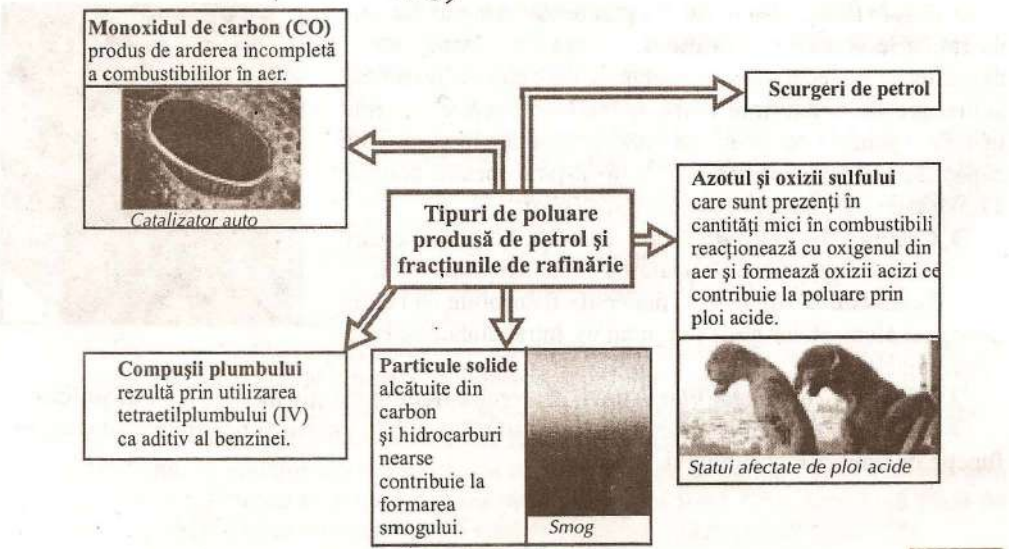
Principalele aspecte fizico-chimice ale prelucrării petrochimice ale petrolului sunt prezentate în schema următoare:


Combustibil pentru încălzire
Monomeri vinilici care formează prin polimerizare mase plastice
Gaze de rafinărie ($C_1 - C_4$)
cracare termică
Alchene (catenă scurtă)
Materii prime pentru obținerea altor compuși organici
Benzină ușoară ($C_5 - C_8$)
reformarea catalitică
Arene, materii prime
Benzină grea ($C_6 - C_{10}$)
cracarea în faza de vapori la 800° C
benzină
După amestecare cu lubrifianți, inhibitori corozivi și antidetonanți este cel mai utilizat combustibil pentru automobile
Combustibil pentru aviație și agent special de încălzire
Kerosen ($C_{10} - C_{16}$)
cracarea termică la temperatură înaltă (sau cracarea catalitică la temperatură mică)
Petrol lampant ($C_{15} - C_{20}$)
Hidrogenul este un produs important al proceselor de cracare și reformare catalitică.
Motorină ($C_{15} - C_{25}$)
Motorina ($C_{20} - C_{25}$)
Combustibil pentru motoare Diesel
Ulei vâscos, utilizat la vapoare
Reziduu (păcură) (> C_{25})
Carburant
căldură, amestecare cu vapori și distilare
lubrifianți (uleiuri) parafine dizolvate (ceară dizolvată)
extracție cu solvenți
Ceară de parafină
Hârtie impermeabilă cartoane, lumânări
Petrol (după ce au fost separate particulele solide, apa și compușii cu sulf)
Reziduu
Drumuri, acoperișuri, hidroizolatori
Alchene cu catenă lungă utilizate pentru detergenți

○ ***Poluarea produsă de petrol și produsele de rafinărie*** – reprezintă un inconvenient major al utilizării acestuia, după cum se vede din schema următoare.

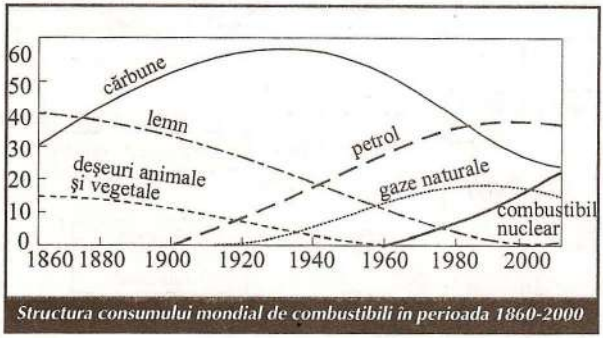
Autovehiculele sunt echipate cu catalizatori care transformă gazele toxice în gaze netoxice:

$$\left.\begin{matrix} NO \\ NO_2 \end{matrix}\right\} \rightarrow N_2;\ CO \rightarrow CO_2$$


Monoxidul de carbon (CO) produs de arderea incompletă a combustibililor în aer.
Catalizator auto
Scurgeri de petrol
Tipuri de poluare produsă de petrol și fracțiunile de rafinărie
Azotul și oxizii sulfului care sunt prezenți în cantități mici în combustibili reacționează cu oxigenul din aer și formează oxizii acizi ce contribuie la poluare prin ploi acide.
Statui afectate de ploi acide
Compușii plumbului rezultă prin utilizarea tetraetilplumbului (IV) ca aditiv al benzinei.
Particule solide alcătuite din carbon și hidrocarburi nearse contribuie la formarea smogului.
Smog

○ ***Tipuri de combustibili utilizaţi ca surse de energie.*** Acest titlu poate însoţi un alt referat pe care îl poţi întocmi având ca punct de plecare studiul hidrocarburilor, dezvoltând conţinuturile următoare:

Combustibilii organici – materiale de origine organică care ard cu viteză mică în contact cu oxigenul din aer, formând CO_2 şi H_2O cu dezvoltare de căldură, utilizaţi ca sursă termică în tehnică, industrie şi viaţa cotidiană.



Structura consumului mondial de combustibili în perioada 1860-2000

Clasificarea combustibililor. Sunt multe criterii de clasificare a combustibililor:

– după starea naturală (condiţii normale)
– după proveniență
– mod de preparare
– destinaţie (scopul utilizării).

Combustibili
solizi
naturali (cărbunii, lemnul, tizicul = dejecţii animale şi vegetale)
artificiali (cărbune de lemn, brichete, semicocs, cocs de cărbune, cocs de petrol)
lichizi
produse petroliere propriu-zise
produse rezultate la prelucrarea ţiţeiului (benzine, combustibili Diesel, păcură etc.)
gazoşi
naturali - $C_1 - C_4$
artificiali (obţinuţi din materii prime naturale) biogaz (metan), acetilenă, hidrogen, gaz de apă, gaz de iluminat, gaz de furnal, etc.

○ ***Gazele lichefiate*** provin din gazele naturale sau din cele de rafinărie şi sunt constituite din propan şi butan, care se depozitează în recipiente rezistente la presiune şi în cavităţi subterane de capacitate mare special amenajate. Gazele lichefiate pentru uzul casnic se transportă în butelii cu diferite capacităţi. Butelia clasică, utilizată în ţara noastră conţine 12,5kg butan şi cântăreşte aproximativ 25kg.

○ ***Combustibil convenţional*** – combustibil teoretic care serveşte ca etalon pentru compararea combustibililor reali.

○ ***Combustibili nucleari*** – materiale fisionabile ce conţin izotopi ai elementelor grele (ex. uraniu), întrebuinţate în reactoarele nucleare.

○ ***Utilizările combustibililor*** – tipuri de combustibili în funcţie de domeniul de utilizare.

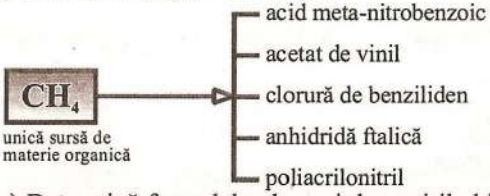
○ ***Previziuni privind resursele de combustibili*** la nivel mondial şi pentru ţara noastră, în funcţie de tipul combustibilului.

APLICAȚII – Hidrocarburi –

1. Stabilește asocierile corecte dintre cifrele coloanei I și literele din coloana a II-a.

I	II
1) 2,2,4-trimetilpentan	a) arenă mononucleară
2) benzen	b) alchenă
3) 1-hexină	c) alchină
4) toluen	d) arenă polinucleară
5) 1-hexenă	e) alcan
6) naftalen	f) cicloalcan
7) ciclohexan	g) enină
8) hexan	
9) vinilacetilenă (butenină).	

2. Indică succesiunea ecuațiilor reacțiilor chimice care au loc în cazul următoarelor transformări, indicând denumirile substanțelor organice care se formează pe parcurs și condițiile de reacție:



3. a) Determină formulele plane și denumirile hidrocarburilor X și Y care la oxidare cu $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$ formează:
   X – acid benzoic și acid acetic (raport molar 1 : 1)
   Y – fenilmetilcetonă, CO_2 și H_2O (raport molar 1 : 1: 1).
   b) Precizează relația dintre cele două hidrocarburi. c) Scrie ecuațiile reacțiilor care au loc, precizând condițiile de reacție și denumirile produșilor rezultați când hidrocarbura Y reacționează cu: a) Cl_2; b) HCl; c) $CH_2 = CH_2$; d) $KMnO_4/Na_2CO_3$.
4. Se obțin $224m^3$ acetilenă din 1250 kg de calcar. Jumătate din cantitatea de acetilenă se transformă în acetaldehidă cu un randament de 80%. Cealaltă jumătate formează, printr-o succesiune de reacții, acid benzensulfonic de concentrație 90%, la un randament global al proceselor de 80%. Calculează:
   a) puritatea calacarului; b) numărul de kmoli de acetaldehidă obținută; c) masa soluției de acid benzensulfonic care se formează.
5. La obținerea acetilenei din metan rezultă un amestec gazos ce conține 20% C_2H_2, 10% CH_4 netransformat și restul H_2. Calculează volumul de gaze rezultat din 1000 m^3 metan.
6. Densitatea unui amestec gazos format din 2 alcani în raport molar 1 : 3 este 1,183g/L. Cunoscând că unul din alcani are un număr de atomi de carbon dublu față de celălalt, calculează volumul de aer necesar arderii a 200 g alcan inferior.
7. O hidrocarbură aromatică A (C_8H_{10}) formează prin oxidare compusul B ($C_8H_6O_4$) care prin nitrare dă un singur derivat mononitrat C. Determină formulele plane și denumirile substanțelor A, B, C.
8. Calculează compoziția procentuală a acetilenei și a benzenului. Compară rezultatele.
9. Una dintre reacțiile utilizate în industria petrolului este: $C_7H_{16} \longrightarrow C_7H_8 + 4H_2$
Cele două hidrocarburi care apar în această ecuație sunt lichide, iar hidrogenul este gaz (c.n). Determină procentul cu care scade masa lichidă.
10. Industria maselor plastice utilizează cantități mari de anhidridă ftalică, obținută prin oxidarea cu aer a naftalinei. Randamentul reacției fiind 70%, determină masa de anhidridă ftalică obținută dintr-o tonă de naftalină a cărei puritate este 90%.

TEST DE EVALUARE

1. Scrie formulele corespunzătoare denumirilor hidrocarburilor precizând relația dintre ele:

a) *n*-hexan – 2-metilpentan

b) 1-hexenă – 3-hexenă

c) *cis*-2-pentenă – *trans*-2-pentenă

d) metilbenzen – toluen

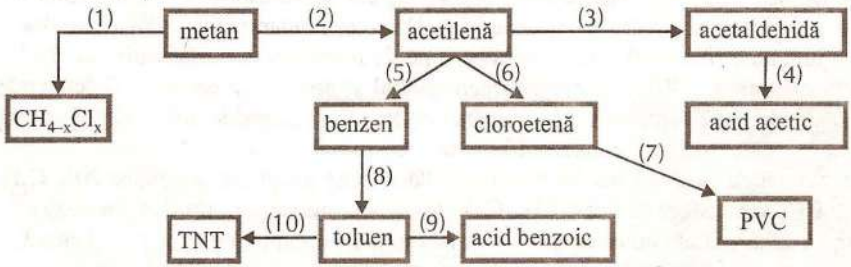
e) *orto*-xilen – *para*-xilen.

2. Stabilește asocierile corecte dintre cifrele coloanei I și literele coloanei II:

I	II
1) metan	a) gaz (c.n.)
2) acetilenă	b) lichid (c.n.)
3) benzen	c) solid (c.n.)
4) naftalină	d) insolubili în apă
5) toluen	e) gaz inodor
	f) sublimează
	g) toxicitate mare
	h) prezintă solubilitate în apă.

3. Explică conținuturile:
   a) structura legăturii duble;
   b) caracterul aromatic;
   c) reactivitatea compușilor ce conțin legături duble comparativ cu cei care au nucleu aromatic.

4. Scrie ecuațiile reacțiilor cuprinse în schema următoare:

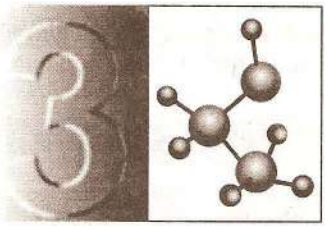


   a) Enumeră utilizările compușilor rezultați la transformările (1), (5), (7) și (10).
   b) Calculează cantitatea (kg) de trinitrotoluen obținută la transformarea (10) din 920 kg toluen dacă randamentul reacției de nitrare este 70%. Ce cantitate de soluție de acid azotic 63% se consumă?

5. Un amestec de pentan și 2-pentenă cu masa de 4 g decolorează 40 mL soluție 1M Br_2/CCl_4.

Calculează:
   a) compoziția procentuală a amestecului de hidrocarburi;
   b) numărul de moli de $K_2Cr_2O_7$ necesar oxidării alchenei din amestec (în mediu acid).

6. Explică conținutul noțiunilor:
   a) combustibil; b) putere calorică a combustibilului; c) cifră octanică.



3 COMPUȘI ORGANICI CU FUNCȚIUNE SIMPLĂ

Conținuturi
- ✓ Definiție.
- ✓ Nomenclatura.
- ✓ Clasificare.
- ✓ Obținerea compușilor halogenați.
- ✓ Proprietățile fizice.
- ✓ Proprietățile chimice:
  - clasificarea compușilor halogenați după reactivitate;
  - reacții de substituție a atomilor de halogen;
  - reacții de formare a reactivilor Grignard;
  - reacții de eliminare a hidracizilor;
  - reacții ale radicalului hidrocarbonat;
- ✓ Utilizările compușilor halogenați.

3.1. COMPUȘI HALOGENAȚI

3.1.1. *Definiție. Nomenclatură. Clasificare*

Compușii halogenați *sunt substanțe organice care conțin unul sau mai mulți atomi de halogen (drept grupă funcțională) legați de radicalul hidrocarbonat.*

$R-X$

X = F, Cl, Br, I

Întrucât compușii halogenați derivă teoretic din hidrocarburi prin înlocuirea atomilor de hidrogen cu atomi de halogen se numesc și **derivați halogenați.**

ACTIVITATE INDIVIDUALĂ 1

Analizează numele compușilor halogenați din tabelul 3.1. Formulează concluziile cu privire la denumirea acestora.

Formula plană	Denumirea compusului halogenat	Formula plană	Denumirea compusului halogenat
CH_3-Cl	clorometan (clorură de metil)	$C_6H_5-CHCl_2$	diclorofenilmetan (clorură de benziliden)
CH_3-CH_2-Br	bromoetan (bromură de etil)	$CH_3-\underset{F}{CH}-\underset{CH_3}{CH}-CH_3$	2-fluoro-3-metilbutan
$CH_2=CH-Cl$	cloroetenă (clorură de vinil)	$\underset{Br}{CH_2}-CH_2-\underset{Cl}{CH}-CH_3$	1-bromo-3-clorobutan (1,3-bromoclorobutan)
	Clorobenzen (clorură de fenil)	$\underset{Cl}{CH_2}-\underset{Cl}{CH}-CH_3$	1,2-dicloropropan (vic-dicloropropan) vic = vicinal
$CH_3-CH_2-CH_2-Cl$	1-cloropropan (clorură de propil)	CH_3-CHCl_2	1,1-dicloroetan (gem-dicloroetan) gem = geminal
$CH_3-\underset{Cl}{CH}-CH_3$	2-cloropropan (clorură de *izo*propil)	$CH_2=CH-CH_2-Cl$	3-cloropropenă (clorură de alil)

Tabelul 3.1. Formule plane și denumirile unor compuși halogenați.

R: Conform nomenclaturii IUPAC:

➢ numele compușilor halogenați se formează prin adăugarea numelui halogenului, ca prefix, la numele hidrocarburii;

➢ poziția și numărul atomilor de halogen se notează cu cele mai mici cifre posibile;

➢ dacă molecula conține mai mulți atomi de halogen diferiți, aceștia se precizează în ordine alfabetică;

➢ doi atomi de halogen aflați la același atom de carbon se numesc **geminali** (de la *geminus* = gemeni), iar cei aflați în poziții 1,2 se numesc **vicinali** (de la *vicinus* = vecin, lb. latină);

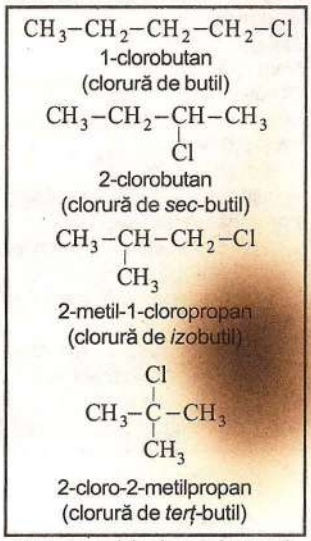


Fig. 1. Formulele plane şi denumirile compuşilor halogenaţi cu formula moleculară C_4H_9Cl.

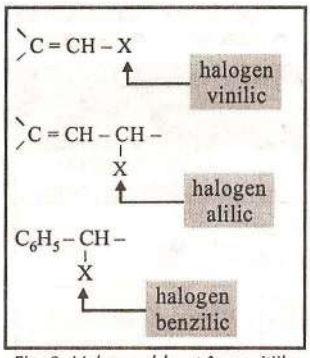
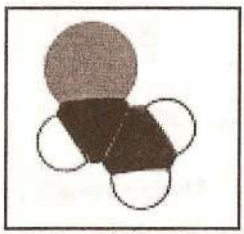


Fig. 2. Halogenul legat în poziţiile: vinil, alil, benzil.



Modelul compact al cloroetenei.

Cea mai importantă metodă pentru obţinerea compuşilor halogenaţi o constituie halogenarea hidrocarburilor obţinute la prelucrarea petrolului.

După altă nomenclatură, sunt denumiţi ca halogenuri ale restului hidrocarbonat: fluorură, clorură, bromură, iodură.

ACTIVITATE INDIVIDUALĂ 2

Scrie formulele plane şi denumirile compuşilor halogenaţi cu formula moleculară C_4H_9Cl (soluţia se găseşte în fig. 1).

Clasificarea compuşilor halogenaţi se poate face având în vedere mai multe criterii:

- *numărul atomilor de halogen:*

mono-, poli- (di-, tri-, tetra-) halogenaţi

- *natura hidrocarburii de la care provin:*

saturaţi → aciclici; ciclici

nesaturaţi → alilici; vinilici (fig. 2)

cu nucleu benzenic → aromatici; benzilici (fig. 2)

– *natura atomului de carbon de care este legat atomul de halogen:*

halogenuri → primare $R-CH_2-X$; secundare $R-\underset{\displaystyle R'}{\overset{}{CH}}-X$; terţiare $R-\underset{\displaystyle R'}{\overset{\displaystyle R''}{C}}-X$

ACTIVITATE INDIVIDUALĂ 3

Scrie formulele plane ale compuşilor halogenaţi care au denumirile:

- bromobenzen
- triiodometan (iodoform)
- *orto*-diclorobenzen
- clorometilbenzen (clorură de benzil)
- 2,4-diclorotoluen
- tricloroetenă

Pentru formulele plane de la activitatea anterioară, indică natura hidrocarburii de la care provine compusul halogenat şi natura atomului de carbon de care este legat halogenul.

3.1.2. *Obţinerea compuşilor halogenaţi*

Compuşii halogenaţi nu se găsesc în natură ca atare. Se cunosc însă, multe posibilităţi de sinteză a acestora. De exemplu, se obţin din hidrocarburi prin halogenare directă sau din compuşi cu grupe funcţionale (alcooli, compuşi carbonilici etc.)

ACTIVITATE INDIVIDUALĂ 4

Pe baza cunoştinţelor dobândite în legătură cu reacţiile de halogenare ale hidrocarburilor, completează ecuaţiile reacţiilor chimice din tabelul 3.2 precizate în rubrica exemple. Indică denumirile compuşilor halogenaţi rezultaţi.

Tipul	Felul hidrocarburii	Natura reactantului şi condiţii	Exemple
Reacţii de substituţie	Alcani	Cl_2, Br_2 (fotochimic, $h\nu$)	$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu}$ $CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}} - CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu}$
	Alchene (poziţia alilică)	Cl_2, Br_2 (temperatură, $t°$)	$CH_2 = CH - CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{500°}$ $CH_2 = CH - CH_2 - CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{500°}$
	Arene (poziţia benzilică)	Cl_2, Br_2 (fotochimic, $h\nu$)	$C_6H_5 - CH_3 + Br_2 \xrightarrow{h\nu}$ $C_6H_5 - CH_2 - CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu}$
	Arene (nucleul aromatic)	Cl_2, Br_2 (catalitic, FeX_3)	$C_6H_6 + Br_2 \xrightarrow{FeBr_3}$ $C_6H_5 - CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{FeCl_3}$
Reacţii de adiţie	Alchene	$Cl_2 > Br_2 > I_2$ $HCl < HBr < HI$ (reactivitatea)	$CH_2 = \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}} - CH_3 + Br_2 \rightarrow$ $CH_2 = \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}} - CH_3 + Cl_2 \rightarrow$ $CH_2 = CH - Cl + HCl \rightarrow$
	Alchine	$Cl_2 > Br_2 > I_2$ $HCl < HBr < HI$ (reactivitatea)	$HC \equiv CH + Br_2 \rightarrow$ $HC \equiv CH + HCl \rightarrow$ $H_3C - C \equiv CH + HBr \rightarrow$ $HC \equiv C - CH = CH_2 + HCl \rightarrow$
	Arene	Cl_2, Br_2 ($h\nu$)	$C_6H_6 + 3Cl_2 \xrightarrow{h\nu}$

Tabelul 3.2. Tipuri de reacţii chimice prin care se obţin compuşi halogenaţi.

Compuşii halogenaţi cu fluor şi iod se obţin, în general, prin metode indirecte, din cauza reactivităţii prea mari a fluorului şi prea reduse a iodului.

De exemplu, prin reacţia cu schimb de halogen din compuşi cu brom sau clor:

$$R - X + MeX' \rightarrow R - X' + MeX$$

X = Cl, Br
X' = F, I
Me = metal

3.1.3. *Proprietăţile fizice ale compuşilor halogenaţi*

Câteva din proprietăţile fizice ale compuşilor halogenaţi sunt prezentate în tabelul de mai jos. Folosind datele din tabelul 3.3. vei răspunde la cerinţele activităţii individuale.

Numele	Formula	Stare de agregare (25° C)	Punct de topire (° C)	Punct de fierbere (° C)	Densitate ($g \cdot cm^{-3}$)
clorometan	CH_3Cl	gaz	–98	–24	0,92 (L)
cloroetan	C_2H_5Cl	gaz	–136	12	0,90 (L)
1-cloropropan	C_3H_7Cl	lichid	–123	47	0,89
2-cloropropan	$CH_3CHClCH_3$	lichid	–117	36	0,86
1-clorobutan	$CH_3(CH_2)_3Cl$	lichid	–123	79	0,89
2-clorobutan	$C_2H_5CHClCH_3$	lichid	–131	68	0,87
2-cloro-2-metilpropan	$(CH_3)_2CCl\,CH_3$	lichid	–25	51	0,84
clorobenzen	C_6H_5Cl	lichid	–45	132	1,1
bromometan	CH_3Br	gaz	–93	4	1,68 (L)
bromoetan	C_2H_5Br	lichid	–118	38	1,46
1-bromopropan	C_3H_7Br	lichid	–110	71	1,35
2-bromopropan	$CH_3CHBrCH_3$	lichid	–89	60	1,31
1-bromobutan	$CH_3(CH_2)_3Br$	lichid	–112	102	1,28
2-bromobutan	$C_2H_5CHBrCH_3$	lichid	–112	91	1,26
2-bromo-2-metilpropan	$(CH_3)_2CBr\,CH_3$	lichid	–16	73	1,22
bromobenzen	C_6H_5Br	lichid	–32	156	1,49
iodometan	CH_3I	lichid	–66	45	2,28
iodoetan	C_2H_5I	lichid	–111	73	1,94
1-iodopropan	C_3H_7I	lichid	–101	103	1,75
2-iodopropan	CH_3CHICH_3	lichid	–91	90	1,70
1-iodobutan	$CH_3(CH_2)_3I$	lichid	–130	131	1,61
2-iodobutan	$C_2H_5CHICH_3$	lichid	–104	120	1,59
2-iodo-2-metilpropan	$(CH_3)_2CICH_3$	lichid	–38	103	1,57
iodobenzen	C_6H_5I	lichid	–30	189	0,90

Tabelul 3.3. Câteva proprietăţi fizice ale compuşilor halogenaţi.

ACTIVITATEA INDIVIDUALĂ 5

Formula generală a halogenoalcanilor

$$C_nH_{2n+1}-X$$

X = F, Cl, Br, I

Studiază tabelul de mai sus şi răspunde sarcinilor de lucru:

1. Halogenoalcanii formează o serie omoloagă? Dacă da, care va fi formula generală a acesteia?

2. Reprezintă grafic pentru halogenoalcanii primari valorile punctelor de fierbere în funcţie de numărul atomilor de carbon din catenă. Analizează forma graficului.

3. Compară valorile punctelor de fierbere şi ale densităţilor pentru halogenoalcanii izomeri (primari, secundari, terţiari) care conţin acelaşi atom de halogen. Ce se constată?

4. Analizează valorile punctelor de fierbere ale compuşilor halogenaţi care au atomi de halogeni diferiţi legaţi de acelaşi radical hidrocarbonat. Ce concluzie se desprinde? (Soluţiile le vei găsi la sfârşitul temei *Compuşi halogenaţi.*)

Tetraclorura de carbon, CCl_4, deşi conţine legături polare C –Cl, are molecula nepolară din cauza simetriei; din acest motiv se utilizează ca solvent nepolar.

Solubilitatea. Deoarece au în structura lor legături covalente polare carbon – halogen, compuşii halogenaţi sunt solubili în solvenţi polari (etanol, acetonă etc.), dar aproape insolubili în apă. Poţi explica de ce?

În general, o substanţă covalentă sau ionică este solubilă în apă dacă poate forma cu moleculele acesteia punţi de hidrogen.

ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

Pune în două eprubete câte 1mL din doi compuşi halogenaţi de care dispune laboratorul (cloroform, tetraclorură de carbon etc.). Adaugă câte 3mL apă distilată. Ce observi?

Rol fiziologic. Acţiune poluantă

Compuşii halogenaţi, în general, sunt toxici şi cancerigeni. Halogenurile de benzil sunt lacrimogene. Compuşii cloruraţi ai metanului şi etanului au acţiune narcotică, unii dintre ei fiind utilizaţi ca anestezice ($CHCl_3$, CCl_4, $Cl_2HC - CH_2Cl$, C_2H_5Cl, $ClHC = CCl_2$ etc.). Compuşii halogenaţi au acţiune poluantă atât asupra organismelor (sunt utilizaţi ca insecticide), cât şi asupra mediului (apă, sol, aer).

Ştiai că... ?

... primul compus organic utilizat ca narcotic în chirurgie (1847) a fost cloroformul (triclorometan). Din păcate, pentru bolnavii de atunci, dar şi pentru cei de astăzi, efectele nedorite ale acestei substanţe, din care se obţine şi freonul, au fost descoperite abia după obţinerea sale mărite.

3.1.4. *Proprietăţile chimice ale compuşilor halogenaţi*

În general, compuşii halogenaţi sunt compuşi reactivi, participând la multe transformări chimice; acest fapt se datorează legăturii covalente polare carbon – halogen:

$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}-X^{\delta-}, \quad X = \text{halogen}$$

Reactivitatea compuşilor halogenaţi depinde de:

- *Natura atomului de halogen* (F, Cl, Br, I) din compusul respectiv; analizând valorile energiilor de legătură din tabelul 3.4 se observă că legătura C – F este cea mai puternică şi în consecinţă compuşii fluoruraţi au reactivitate chimică redusă. Cu cât valoarea energiei de legătură scade, reactivitatea compusului halogenat creşte de la derivaţii fluoruraţi la cei ioduraţi:

R–F < R–Cl < R–Br < R–I

– *Natura radicalului hidrocarbonat* determină clasificarea compuşilor halogenaţi în trei grupe de reactivitate:

Compuşi halogenaţi cu reactivitate:

- **normală** – derivaţi de la alcani şi cicloalcani;
- **mărită** – compuşii ce au halogenul legat în poziţia **alilică** sau **benzilică;**
- **scăzută** – compuşii care au halogenul legat de atomul de carbon al legăturii duble (**vinilici**) sau de nucleul benzenic (**aromatici**).

EXTINDERE

Tabel 3.4. Valorile energiilor de legătură carbon – halogen şi carbon – hidrogen.

Legătura covalentă	Energia de legătură (kJ/mol)
C–F	484
C–Cl	338
C–Br	276
C–I	238
C–H	412

Din cauza reactivităţii mărite a compuşilor ioduraţi, aceştia se păstrează în sticle de culoare închisă, fiind sensibili la lumină.

Compuşii cu reactivitate scăzută nu participă la reacţiile compuşilor halogenaţi, decât în condiţii foarte energice, exceptând reacţia cu magneziu.

ACTIVITATE INDIVIDUALĂ 6

– Indică grupa de reactivitate pentru compuşii:

a) hexaclorociclohexan; b) clorură de vinil; c) bromoetan;
d) 3-cloro-1-butenă; e) clorură de benzil; f) 1-bromoetilbenzen;
g) *orto*-clorotoluen.

– Aranjează în ordinea creşterii reactivităţii compuşii halogenaţi:

1) clorură de benzil; 2) cloroetan; 3) cloroetenă.

Reactivitatea halogenoalcanilor variază în funcţie de natura carbonului de care este legat halogenul în ordinea:

primari < secundari < terţiari

Reacţiile de substituţie la care participă compuşii halogenaţi constituie [illegible] din cele mai importante [illegible] de sinteză pentru obţin[illegible] clase de compuşi [illegible]

Principalele tipuri de transformări chimice la care participă compuşii halogenaţi pot fi grupate după cum urmează:

- **reacţii de substituţie a atomilor de halogen** cu alţi atomi sau grupe de atomi – participă compuşi halogenaţi cu reactivitate mărită şi normală;
- **reacţii de eliminare a hidracizilor;**
- **reacţii de formare a compuşilor Grignard** (reacţia cu Mg – este o proprietate la care participă toţi compuşii halogenaţi);
- **reacţii ale radicalului hidrocarbonat** de la care provine compusul halogenat (reacţii de adiţie la legătura dublă, reacţii de substituţie a atomilor de hidrogen, reacţii de polimerizare ale compuşilor halogenaţi nesaturaţi).

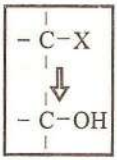
Principalele reacţii de substituţie a atomilor de halogen din compuşii halogenaţi şi clasele de compuşi organici care se formează sunt prezentate în tabelul 3.5.

Reacţia R–X cu:	Reactantul (condiţii)	Produsul reacţiei	Clasa de compuşii organici obţinută
apa (hidroliză): compuşi monohalogenaţi ($R–CH_2–X$)	H_2O (HO^-)	$R–CH_2–OH$	Alcooli
compuşi dihalogenaţi geminali $-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}-X$ (X)		$\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\!\!>C=O$; $\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>C=O$	Aldehide şi cetone
compuşi trihalogenaţi geminali $-\overset{X}{\underset{X}{C}}-X$		$R-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix}$	Acizi carboxilici
cianuri alcaline	KCN	$R-C\equiv N$	Nitrili
amoniac	NH_3	$R-NH_2$	Amine primare
amine primare şi secundare	$R'-NH_2$ $R-NH-R'$	$R-NH-R'$ $R-\underset{\vert}{N}-R''$ (R')	Amine secundare Amine terţiare
arene (reacţia Friedel-Crafts)	R–X ($AlCl_3$)	R	Alchilbenzen
alcoxizi ai metalelor alcaline	$R'-O^-Na^+$	$R-O-R'$	Eteri
săruri ale acizilor carboxilici	$R'-COO^-Na^+$	$R'-COO-R$	Esteri
acetiluri alcaline	$HC\equiv C^-Na^+$	$R-C\equiv CH$	Alchine
azotiţi (nitriţi) ai metalelor	$AgNO_2$ $NaNO_2$	$R-NO_2$	Nitroderivaţi
NaX' (halogenuri)	NaX' (X' = F,I)	R–X' (X' = F,I)	Compuşi halogenaţi

Tabel 3.5. Principalele reacţii de substituţie a halogenului din compuşii halogenaţi.

Reacţia de hidroliză este procesul chimic care are loc în prezenţa apei (*hydro= apă, lysis = desfacere)*

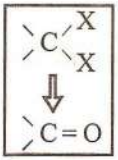
➢ **Reacţia de hidroliză** are loc prin încălzirea compuşilor halogenaţi cu soluţii apoase ale bazelor tari (NaOH), cu rol catalitic.



– Compușii monohalogenați formează prin hidroliză **alcooli:**

Hidroliza compușilor monohalogenați reprezintă o metodă pentru obținerea alcoolilor.

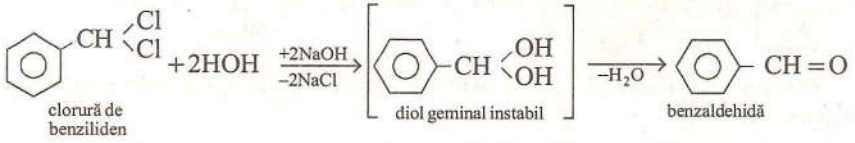
$$\underset{\text{cloroetan}\\(\text{clorură de etil})}{CH_3-CH_2-Cl} + HOH \xrightarrow{NaOH} \underset{\text{etanol}\\(\text{alcool etilic})}{CH_3-CH_2-OH} + NaCl$$

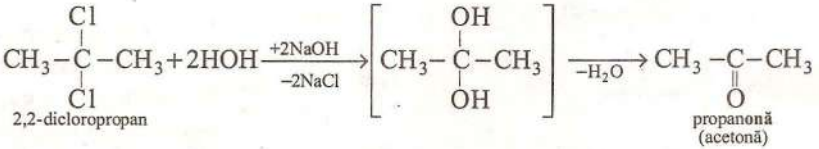


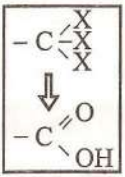
– Compușii dihalogenați geminali formează prin hidroliză **compuși carbonilici;** intermediar se formează dioli geminali instabili:

Diolii geminali au grupele –OH la același atom de carbon.

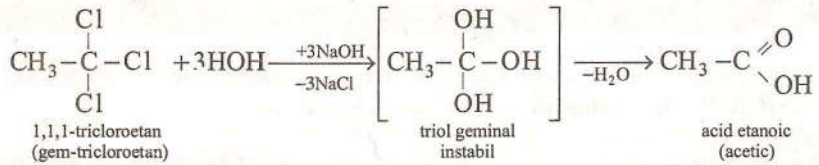
Hidroliza clorurii de benziliden constituie o metodă industrială pentru obținerea benzaldehidei.







– Compușii trihalogenați geminali formează prin hidroliză **compuși carboxilici;** intermediar se formează trioli geminali instabili:



De fapt, în urma acestei reacții se obțin sărurile de sodiu ale acizilor carboxilici, din cauza reacției de neutralizare ce are loc între acidul carboxilic și soluția bazei alcaline utilizate:

$$\underset{\text{acid carboxilic}}{R-COOH} + NaOH \rightleftharpoons \underset{\text{sarea de sodiu a acidului carboxilic}}{R-COO^-Na^+} + H_2O$$

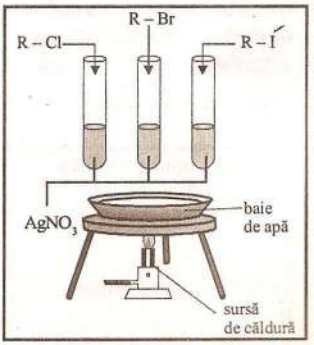
Reacția de hidroliză poate fi utilizată pentru identificarea naturii atomului de halogen, dacă se utilizează soluție apoasă de azotat de argint, $AgNO_3$.

ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

– Pune în trei eprubete numerotate (1), (2), (3) câte 1mL soluție $AgNO_3$ 0,1M și câte 2mL etanol.

– Încălzește cele trei eprubete pe o baie de apă la aprox. 60° C.

– Adaugă în fiecare din cele trei eprubete câteva picături de compuși halogenați, astfel: în eprubeta (1) – cloroalcan (clorobutan), în (2) – bromoalcan (bromobutan), iar în (3) – iodoalcan (iodobutan). Agită fiecare eprubetă. Ce observi? Notează în tabelul activității experimentale.



Reacția de hidroliză a compușilor halogenați în prezența $AgNO_3$

Reacţia hidracizilor halogenilor şi a soluţiilor ce conţin ioni de halogenură (X^-) cu $AgNO_3$ constituie o metodă de identificare a halogenilor.

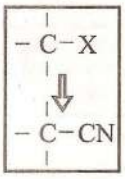
În fiecare eprubetă apare un precipitat:

AgCl (s)	**AgBr (s)**	**AgI (s)**
alb	*slab-gălbui*	*galben*

→ *creşte viteza de formare a substaţei greu solubile.*

De ce?

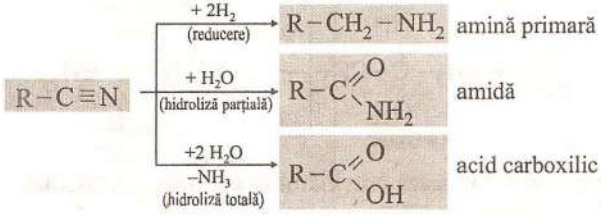
Au loc reacţiile de hidroliză ale celor trei compuşi halogenaţi (H_2O din soluţie este reactantul; etanolul are rol de solvent), iar anionii halogenură (X^-) care rezultă reacţionează cu $AgNO_3$, formând halogenuri de argint greu solubile.



➢ **Reacţia cu cianuri alcaline** are loc în soluţii alcoolice (etanol) şi duce la formarea **nitrililor (R–CN):**

$$\underset{\text{bromoetan}}{CH_3-CH_2-Br} + KCN \xrightarrow{\text{etanol}} \underset{\substack{\text{cianură de etil}\\ \text{(propionitril)}}}{CH_3-CH_2-CN} + KBr$$

Reacţia se utilizează pentru mărirea catenei deoarece se formează o nouă legătură carbon – carbon.



Nitrilii sunt importanţi deoarece permit trecerea la alte clase de compuşi organici (amine, amide, acizi carboxilici).

ACTIVITATE INDIVIDUALĂ 7

Scrie succesiunea ecuaţiilor reacţiilor prin care, pornind de la metan, CH_4, să obţii acid acetic (CH_3COOH), folosind intermediar sinteza de nitrili.

Aminteşte-ţi!

- **Reacţia de alchilare** este procesul prin care atomi de hidrogen se substituie cu radicali hidrocarbonaţi.
- Legătura covalent coordinativă se formează prin punerea în comun a unui dublet de electroni ce provine de la un singur atom: $A: + B \rightarrow A:B$

$$:NH_3 + H-Cl \rightarrow \overset{+}{N}H_4Cl^-$$

$R-\ddot{N}H_2$	amină primară
$R_2\ddot{N}H$	amină secundară
$R_3\ddot{N}$	amină terţiară
$R_4\overset{+}{N}]X^-$	sare cuaternară de amoniu

Fig. 3. Formule generale pentru amine.

➢ **Reacţia compuşilor halogenaţi cu amoniac sau cu amine (alchilare Hofmann)** are loc cu formarea unui amestec de amine (fig. 3).

Când un compus halogenat şi amoniac se dizolvă în etanol şi se încălzesc la presiune înaltă se obţin amine:

$$\underset{\text{iodoetan}}{CH_3-CH_2-I} + 2\ddot{N}H_3 \xrightarrow[t^\circ C,\text{presiune}]{\text{etanol (solvent)}} \underset{\text{etilamină}}{CH_3-CH_2-\ddot{N}H_2} + NH_4^+I^-$$

Datorită dubletului de electroni neparticipant al azotului se formează mai întâi o halogenură de alchilamoniu (sare ionizată) prin coordinarea radicalului hidrocarbonat.

$$CH_3-CH_2-I + \ddot{N}H_3 \rightarrow \underset{\text{iodură de etilamoniu}}{CH_3-CH_2-\overset{+}{N}H_3]I^-}$$

Sare de amoniu rezultată formează în exces de amoniac, amina corespunzătoare:

$$CH_3-CH_2-NH_3^+]I^- + \ddot{N}H_3 \rightarrow CH_3-CH_2-\ddot{N}H_2 + NH_4^+I^-$$

Ca şi amoniacul, aminele au un dublet de electroni neparticipant la azot şi pot lega coordinativ radicali hidrocarbonaţi proveniţi din compuşi halogenaţi. Astfel, în reacţia aminei pri-

mare (1) cu exces de compus halogenat se va forma un amestec ce conține amine secundare (2), terțiare (3) și săruri cuaternare de amoniu (4).

$$C_2H_5-\ddot{N}H_2 \xrightarrow{C_2H_5I} (C_2H_5)_2\ddot{N}H \xrightarrow{C_2H_5I} (C_2H_5)_3\ddot{N} \xrightarrow{C_2H_5I} (C_2H_5)_4\overset{+}{N}]I^-$$

etilamină (1) — dietilamină (2) — trietilamină (3) — iodură de tetraetilamoniu (4)

ACTIVITATE INDIVIDUALĂ 8

Scrie ecuațiile reacțiilor chimice pentru succesiunea de transformări indicată mai sus:

R: $C_2H_5-\ddot{N}H_2 \xrightarrow{+C_2H_5I} (C_2H_5)_2\overset{+}{N}H_2]I^-$ (iodură de dietilamoniu)

$(C_2H_5)_2\overset{+}{N}H_2]I^- \xrightarrow{+NH_3} (C_2H_5)_2\ddot{N}H + NH_4I$ (dietilamină)

$(C_2H_5)_2\ddot{N}H \xrightarrow{+C_2H_5I} (C_2H_5)_3\overset{+}{N}H]I^-$ (dietilamină → iodură de trietilamoniu)

$(C_2H_5)_3\overset{+}{N}H]I^- \xrightarrow{+NH_3} (C_2H_5)_3\ddot{N} + NH_4I$ (trietilamină)

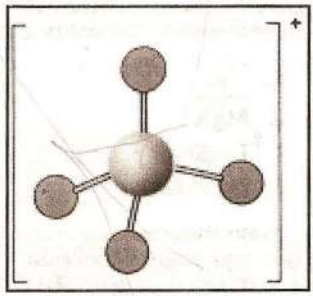
$(C_2H_5)_3\ddot{N} \xrightarrow{+C_2H_5I} (C_2H_5)_4\overset{+}{N}]I^-$ (iodură de tetraetilamoniu, sare cuaternară de amoniu)

În urma reacției de alchilare, se pot obține și amine secundare sau terțiare cu radicali diferiți:

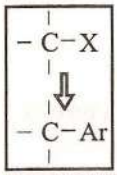
$$C_6H_5-\ddot{N}H_2 \xrightarrow{CH_3Cl} C_6H_5-\ddot{N}H-CH_3 \longrightarrow C_6H_5-\ddot{N}\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

fenilamină (anilina) — fenilmetilamină (N-metilanilina) — fenildimetilamină (N,N-dimetilanilina)

Litera N în denumirea aminei indică poziția radicalului hidrocarbonat la atomul de azot.



Geometria ionului amoniu.

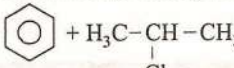


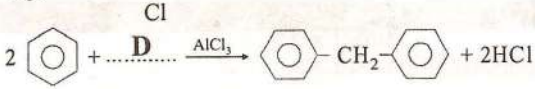
➢ **Reacția de alchilare a arenelor** cu compuși halogenați (reacția Friedel-Crafts) în prezența clorurii de aluminiu ($AlCl_3$) ai studiat-o la arene.

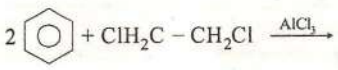
Alchilarea Friedel-Crafts este o metodă importantă pentru obținerea arenelor.

ACTIVITATE INDIVIDUALĂ 9

Identifică substanțele notate cu litere din ecuațiile incomplete de mai jos. Denumește-le.







R: A: $H_3C-CH(CH_3)-C_6H_5$ (*izo*propilbenzen);

D: CH_2Cl_2 (diclorometan);

E: $C_6H_5-CH_2-CH_2-C_6H_5$ (1,2-difeniletan)

EXTINDERE

Chimistul francez Francois Auguste Victor Grignard (1871–1935) a primit premiul Nobel în chimie pentru descoperirea reactivilor Grignard (1912)

$$R\overset{\delta-}{-}\overset{\delta+}{MgX}$$

↑ Legătură puternic polarizată

Asemănător compuşilor organomagnezieni, se formează şi compuşii organolitici R–Li prin reacţia compuşilor halogenaţi cu litiu.

Reacţia este o metodă de obţinere a alchenelor în laborator.

➢ **Reacţia de formare a compuşilor organomagnezieni (reactivi Grignard)** are loc prin tratarea compuşilor halogenaţi (R–X) cu magneziu, în eter anhidru.

$$R-X+Mg\xrightarrow[\text{anhidru}]{\text{eter}}R-MgX$$

$$CH_3-CH_2-Br+Mg\rightarrow \underset{\text{bromură de etilmagneziu}}{CH_3-CH_2-MgBr}$$

$$C_6H_5-I+Mg\rightarrow \underset{\text{iodură de fenilmagneziu}}{C_6H_5-MgI}$$

În compuşii organomagnezieni, legătura C – Mg este covalentă puternic polarizată; metalul are polaritate parţial pozitivă, iar radicalul organic – parţial negativă.

Reactivii Grignard sunt intermediari importanţi utilizaţi în multe sinteze organice pentru obţinerea altor compuşi organici (alcani, alcooli, acizi carboxilici etc.)

De exemplu, prin hidroliza reactivilor Grignard se obţin **hidrocarburi:**

$$C_2H_5MgBr+H_2O\rightarrow \underset{\text{etan}}{C_2H_6}+\underset{\text{bromură bazică de magneziu}}{MgBr(OH)}$$

➢ **Reacţiile de eliminare a hidracizilor** au loc cu formarea hidrocarburilor nesaturate.

Prin încălzirea compuşilor monohalogenaţi cu soluţii alcoolice de baze tari se formează **alchene:**

$$-\overset{|}{\underset{H}{C}}-\overset{|}{\underset{X}{C}}-\xrightarrow[t^\circ C]{KOH/\text{etanol}}\rangle C=C\langle +HX,\quad X=Cl,\ Br,\ I.$$

$$\underset{\text{2-bromopropan}}{CH_3-\underset{Br}{CH}-CH_3}\rightarrow \underset{\text{propenă}}{CH_3-CH=CH_2}+HBr$$

Dacă prin eliminarea hidracizilor se pot forma mai multe alchene, preponderent, va rezulta alchena cea mai substituită (regula lui Zaiţev).

$$\underset{\text{2-clorobutan}}{H_3C-\underset{Cl}{CH}-CH_2-CH_3}\begin{cases}\xrightarrow{80\%}\underset{\text{2-butenă}}{H_3C-CH=CH-CH_3}\\ \xrightarrow{20\%}\underset{\text{1-butenă}}{H_2C=CH-CH_2-CH_3}\end{cases}$$

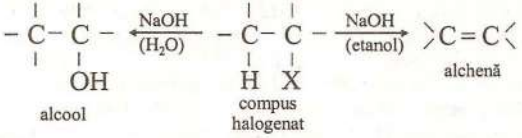
ACTIVITATE INDIVIDUALĂ 10

Indică produsul care se formează preponderent în reacţia:

$$\underset{\text{2-iodo-2-metilbutan}}{H_3C-CH_2-\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{I}{C}}}-CH_3}\begin{cases}\xrightarrow{(1)}\underset{\text{2-metil-2-butenă}}{H_3C-CH=\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}-CH_3}+HI\\ \xrightarrow{(2)}\underset{\text{2-metil-1-butenă}}{H_3C-CH_2-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH_2}+HI\end{cases}$$

R: (1)

În reacția halogenoalcanilor cu bazele tari (HO^-) sunt în **competiție** două procese: **substituția** (hidroliza) și **eliminarea** hidracizilor (dehidrohalogenarea).



Preferința pentru substituție sau eliminare este determinată de structura compusului halogenat și de condițiile de lucru (concentrația bazei tari și temperatura).

Tabelul 3.6 arată preferința compusului halogenat pentru eliminare sau substituție, în funcție de tipul compusului halogenat și reactanții utilizați.

Tipul compusului halogenat	Reactantul		
	H_2O (l)	NaOH (sol. apoasă diluată)	NaOH (sol. conc. în etanol)
primar	alcool	alcool	alcool
secundar	alcool	alcool	alchenă
terțiar	alcool	alchenă	alchenă

Tabelul 3.6. Reacțiile $R-X$ în mediu bazic.

□ substituție
■ eliminare

➢ **Reacțiile radicalului hidrocarbonat** sunt specifice hidrocarburilor de la care derivă compusul halogenat respectiv.

ACTIVITATE INDIVIDUALĂ 11

Completează formulele plane și denumirile produșilor de reacție care rezultă din transformările:

$$CH_3Cl + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} a \xrightarrow[h\nu]{+Cl_2} b \xrightarrow[h\nu]{+Cl_2} c\,;\quad BrHC = CHBr + Br_2 \longrightarrow d$$

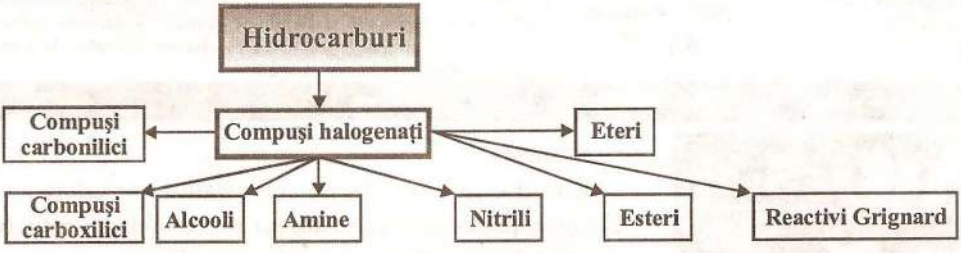
$$CH_2 = CH - Cl + HCl \longrightarrow e\,;\quad C_6H_5 - CH_2Cl \xrightarrow[h\nu]{+Cl_2} f \xrightarrow[h\nu]{+Cl_2} g\,;$$

$$nCH_2 = CH - Cl \longrightarrow h\,.$$

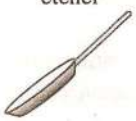
Denumește substanțele notate cu litere și indică tipul de reacție care are loc.

3.1.5. *Utilizările compușilor halogenați*

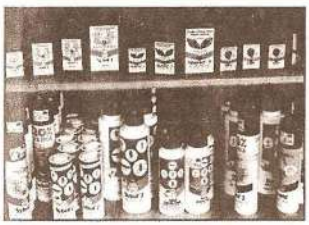
Datorită reactivității lor, compușii halogenați sunt intermediari importanți în multe sinteze organice pentru obținerea unor noi clase de compuși organici, așa cum rezultă din schema alăturată.



Totodată, compușii halogenați au multiple utilizări. În tabelul 3.7 sunt prezentate principalele utilizări practice ale acestora.

Tipul R–X	Denumirea şi formula plană	Utilizări
Compuşii cloruraţi ai metanului	clorometan CH_3Cl diclorometan CH_2Cl_2 triclorometan $CHCl_3$ tetraclorometan CCl_4	Cu excepţia clorometanului (CH_3Cl) care este gaz, ceilalţi compuşi cloruraţi ai CH_4 sunt lichizi. Clorometanul este utilizat ca agent frigorific şi agent de metilare, iar CH_3MgCl la obţinerea polimerilor de tip siliconici. Ceilalţi compuşi cloruraţi sunt buni solvenţi pentru grăsimi, ceară, uleiuri, nemetale (sulf, fosfor, iod, brom). Sunt utilizaţi ca agenţi de degresare şi curăţire, de extracţie ($CHCl_3$). Au acţiune narcotică. $CHCl_3$ a fost primul anestezic utilizat în chirurgie; în prezent s-a renunţat la folosirea acestuia din cauza toxicităţii. CCl_4 se utilizează ca anestezic în medicina veterinară. CCl_4 se foloseşte şi ca lichid de umplere a extinctoarelor, la stingerea incendiilor, este toxic în cazul inhalării.
Freoni *Freonul este utilizat ca agent frigorific şi ca solvent sub presiune în tuburile spray-urilor*	CF_xCl_{4-x} CF_2Cl_2 difluorodiclorometan (cel mai important)	Freonul (CF_2Cl_2) este gaz în condiţii normale, cu *p.f.* = –30° C. Astfel, este uşor lichefiabil sub presiune, dar se evaporă rapid când presiunea este îndepărtată. Din acest motiv, este utilizat ca solvent în sprayuri, aerosoli. Se utilizează ca agent de răcire în instalaţii frigorifice. Bun solvent, deoarece este inert, stabil şi neinflamabil. Freonul nu are miros, iar toxicitatea sa este scăzută. În ultima vreme se utilizează mai puţin, deoarece se consideră că distruge stratul de ozon, care absoarbe radiaţiile ultraviolete nocive.
Compuşi halogenaţi ai etanului *Utilizarea anestezicelor în medicină*	Cloroetan (kelen) $CH_3 - CH_2 - Cl$ 1,2-dicloroetan $ClCH_2 - CH_2Cl$ 1,1,2-tricloroetan $Cl_2HC - CH_2Cl$ 1,2-dibromoetan $BrH_2C - CH_2Br$ 2-bromo-2-cloro-1,1,1-trifluoroetan (halothan) $BrClCH - CF_3$	Compuşii halogenaţi ai etanului sunt, în general, folosiţi ca solvenţi şi ca narcotici: Kelenul este folosit pentru anestezia generală dar prezintă toxicitate mare; se foloseşte în cantităţi mai mici în anesteziile locale prin pulverizarea pe piele, în special în stomatologie; fiind volatil (*p.f.* = 12° C), se evaporă rapid, se întrebuinţează şi ca agent de etilare. Dibromoetanul simetric este utilizat ca aditiv pentru petrol. Acest aditiv transformă plumbul din tetraetilplumb, $(C_2H_5)_4Pb$, în bromură de plumb, uşor volatilă. Halothanul este folosit pentru anesteziile generale, fiind mai puţin toxic decât cei menţionaţi anterior.
Compuşi halogenaţi ai etenei  *Tigaie din teflon*	Cloroetenă (clorură de vinil) $H_2C = CH - Cl$ tricloroetenă $ClHC = CCl_2$ tetrafluoroetenă (perfluoroetenă) $F_2C = CF_2$	Clorura de vinil este utilizată pentru obţinerea maselor plastice de tip PVC (vezi mase plastice). Tricloroetena se foloseşte ca solvent pentru o gamă largă de substanţe (grăsimi, coloranţi, ceară, eteri, esteri, uleiuri, fosfor, sulf) şi de aceea este întrebuinţată ca agent de curăţire chimică în spălătorii; este utilizată şi ca anestezic de inhalaţie, în special în medicina veterinară. Tetrafluoroetena este gaz (*p.f.* = –76,3° C) care prin polimerizare conduce la $(-F_2C-CF_2-)_n$, polimer folosit la obţinerea **teflonului**, compus cu rezistenţă şi stabilitate chimică şi termică ridicată; teflonul este utilizat la obţinerea vaselor de laborator, la acoperirea vaselor metalice de gătit etc.

Tabelul 3.7. Utilizările compuşilor halogenaţi.



Compuşi halogenaţi utilizaţi ca insecticide

Pesticide

Una din întrebuinţările importante ale compuşilor halogenaţi este utilizarea lor ca **insecticide şi erbicide.** Acestea distrug selectiv paraziţii şi buruienile.

Mai importanţi sunt:

– **bromoetena** $H_2C = CH - Br$ utilizată ca rodenticid şi agent fungicid.

– **hexaclorociclohexanul ($C_6H_6Cl_6$)** este un amestec de cinci stereoizomeri; dintre aceştia, izomerul γ are activitatea insecticidă cea mai ridicată şi se află în procent de aprox. 13% în amestecul rezultat prin adiţia clorului la benzen. Acest izomer cunoscut sub denumirea de gamexan (lindan) este volatil, astfel încât nu rămâne depus pe legumele şi fructele tratate; este mai activ decât D.D.T-ul, se foloseşte singur sau în amestec cu acesta.

Hidrocarburile ciclice clorurate, având denumirea comercială de Aldrin, Dieldrin sunt toxice pentru mamifere, de aceea se folosesc în agricultură şi nu se utilizează pentru dezinsecţie sanitară.

– **diclorodifeniltricloroetanul (DDT)** a fost obţinut de Q. Ziedler (1873), dar proprietăţile sale de insecticid de contact sunt descoperite de P. Müller în 1939, pentru care acesta primeşte premiul Nobel. Se foloseşte ca insecticid de contact şi de ingestie şi la combaterea malariei. În agricultură este, în general, interzis din cauza persistenţei sale în sol şi apă.

Lectură

Deşi D.D.T-ul a fost preparat prima dată în 1873, nu a fost prea des utilizat până în timpul celui de-al II-lea război mondial. Din cauza insalubrităţii din timpul războiului, soldaţii şi civilii erau „gazde" perfecte pentru paraziţi (păduchi). Pe lângă disconfortul cauzat aceste insecte erau o ameninţare pentru viaţă, fiind purtători de tifos, un microorganism ce putea cauza moartea. Păduchii au putut fi omorâţi prin pulverizare cu D.D.T. Totodată, D.D.T a fost utilizat pentru a distruge ţânţarii care împrăştiau malaria.

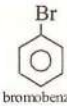
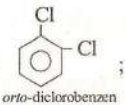
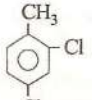
După război, fermierii au utilizat D.D.T-ul selectiv: insectele mureau în timp ce animalele rămâneau neafectate. La început, această utilizare s-a bucurat de succes, dar curând, anumite insecte au manifestat rezistenţă la D.D.T, atenţia îndreptându-se asupra dozajului crescut. Îngrijorarea s-a accentuat când s-au descoperit cantităţi apreciabile de D.D.T în păsările moarte din regiunile unde s-a utilizat insecticidul. Acest fapt s-a întâmplat din cauza stabilităţii moleculei D.D.T-ului. Aceasta este solubilă în grăsimea animală şi astfel se acumulează în organismele vii. Când a fost utilizat pentru distrugerea musculiţelor din lacuri, D.D.T-ul a fost preluat de peşti, care apoi au fost mâncaţi de păsări. Astfel s-a constatat că păsările care s-au hrănit cu peşti au murit din cauza concentraţiei D.D.T-ului din corpul lor. În jurul anului 1960, utilizarea D.D.T-ului a fost interzisă în multe ţări.

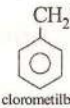
DDT afectează peştii şi păsările care se hrănesc cu insecte, concentraţia acestuia crescând gradual în corpul lor.

Soluţiile activităţilor individuale

Activitate individuală 3

– **aromatici** (au halogenul la **C terţiar**)

- de la benzen:  bromobenzen şi  *orto*-diclorobenzen ; de la toluen:  2,4-diclorotoluen

- **benzilic**  clorometilbenzen (clorură de benzil) (are halogenul la **C primar**)

- **alifatici** $\underset{\text{triiodometan}}{HCI_3}$ are halogenii la C **nular**; $\underset{\text{tricloroetenă}}{Cl_2C=CHCl}$ are halogenii la **C secundar**

Activitate individuală 5

2. Variaţia valorilor punctelor de fierbere în funcţie de numărul atomilor de carbon este prezentată în fig. 4. Creşterea punctelor de fierbere odată cu numărul atomilor de carbon se explică prin tăria forţelor van der Waals, care sunt mai puternice la compuşii halogenaţi cu catene mai lungi.

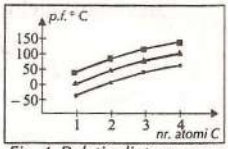


Fig. 4. Relaţia dintre punctele de fierbere ale halogenoalcanilor şi ale atomilor de carbon din moleculă
● *cloroalcani*
▲ *bromoalcani*
■ *iodoalcani*

3. Pentru halogenoalcaniii izomeri [(1) primari, (2) secundari, (3) terţiari] cu acelaşi halogen, se observă că valorile punctelor de fierbere şi ale densităţilor descresc în ordinea: (1) > (2) > (3). Moleculele halogenoalcanilor secundari şi mai ales terţiari nu realizează un contact atât de apropiat cu moleculele vecine ca şi halogenurile primare şi de aceea forţele van der Waals sunt mai slabe, iar punctele de fierbere mai mici; structurile fiind mai „deschise", determină scăderea densităţii.

4. Pentru compuşii halogenaţi cu acelaşi radical hidrocarbonat, dar cu halogeni diferiţi, punctele de fierbere cresc cu creşterea volumului halogenului, în ordinea:

R–Cl < R–Br < R–I.

Activitate individuală 6

Compuşi cu reactivitate: **normală**: hexaclorociclohexan, bromoetan; **mărită:** 3-cloro-1-butenă, clorură de benzil, 1-bromoetilbenzen; **scăzută:** clorură de vinil, *orto*-clorotoluen. (1) > (2) > (3)

Activitate individuală 7

$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow[-HCl]{h\nu} \underset{\text{clorometan}}{CH_3-Cl} \xrightarrow[-KCl]{+KCN} \underset{\text{cianură de metil}}{CH_3-CN} \xrightarrow[-NH_3]{+2H_2O} \underset{\text{acid etanoic (acetic)}}{CH_3-COOH}$$

Activitate individuală 11

a) CH_2Cl_2, b) $CHCl_3$, c) CCl_4 obţinuţi prin reacţii de **substituţie fotochimică**;

d) $\underset{\substack{\text{1,1,2,2-tetrabromoetan}\\\text{(sim-tetrabromoetan)}}}{Br_2HC-CHBr_2}$, e) $\underset{\substack{\text{1,1-dicloroetan}\\\text{(clorură de etiliden)}}}{CH_3-CHCl_2}$ obţinuţi prin reacţie de **adiţie**; f) $\underset{\substack{\text{diclorofenilmetan}\\\text{(clorură de benziliden)}}}{C_6H_5-CHCl_2}$, g) $\underset{\text{triclorofenilmetan}}{C_6H_5-CCl_3}$ obţinuţi prin **substituţie fotochimică**; h) $\underset{\text{policlorură de vinil}}{\left(CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}\right)_n}$ obţinută prin **polimerizare (poliadiţie)**.

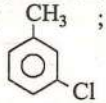
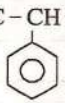
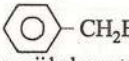
EVALUARE — Compuşi halogenaţi

După parcurgerea cunoştinţelor referitoare la compuşii halogenaţi, trebuie să ai competenţele necesare pentru rezolvarea testului de evaluare şi pentru utilizarea cunoştinţelor acumulate; în acest scop, învaţă conţinuturile esenţiale precizate la începutul temei, astfel încât:

- să denumeşti corect compuşii halogenaţi indicaţi;
- să scrii formulele plane ale unor compuşi halogenaţi cunoscând denumirile acestora;
- să clasifici compuşii halogenaţi pe baza criteriilor cunoscute;
- să scrii ecuaţiile reacţiilor prin care se obţin compuşi halogenaţi pornind de la hidrocarburile corespunzătoare;
- să indici principalele proprietăţi fizice ale compuşilor halogenaţi;
- să explici reactivitatea compuşilor halogenaţi;
- să scrii ecuaţiile reacţiilor care ilustrează proprietăţile chimice ale compuşilor halogenaţi;
- să enumeri principalele utilizări ale compuşilor halogenaţi;
- să interpretezi rezultatele notate în urma experimentelor;
- să rezolvi exerciţiile şi problemele propuse.

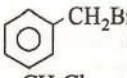
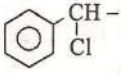
Pentru consolidarea cunoştinţelor şi formarea competenţelor, înaintea testului de evaluare, rezolvă exerciţiile şi problemele propuse.

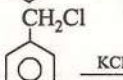
APLICAȚII

1. Scrie formulele plane și denumirile compușilor halogenați izomeri cu formulele moleculare:
   a) $C_5H_{11}Br$ (8 izomeri); b) C_4H_7Cl – fără stereoizomeri (8 izomeri aciclici și 4 izomeri ciclici);
   c) C_8H_9Cl (14 izomeri cu nucleu aromatic).
2. Denumește compușii halogenați care au formulele plane:
   a)  ; b) $H_3C-HC=CH-CH_2Br$; c)  ; d) $ClFC=CH-CH_3$;
   e) $BrC\equiv C-CH_2Cl$; f)  .
3. Scrie formulele plane pentru compușii halogenați care au denumirile indicate mai jos:
   a) 2-iodo-2-metilpentan; b) 1-cloro-1-feniletan; c) 1-bromo-4-iodobenzen;
   d) triiodometan (iodoform); e) 1-bromo-3-cloro-4-metilhexan; f) 1,2-diclorociclohexan.
4. Compușii halogenați nesaturați pot prezenta stereoizomeri geometrici. Scrie formulele plane ale următorilor compuși halogenați și arată care dintre aceștia prezintă izomerie geometrică. Scrie formulele izomerilor *cis-trans*: a) sim-dibromoetenă; b) 1,4-dicloro-2-butenă; c) 1-cloro-1-butenă; d) 3-bromo-1-pentenă; e) 2-iodopropenă.
5. Formula moleculară $C_3H_4Br_2$ prezintă 5 izomeri aciclici. Reprezintă formulele plane ale acestora și denumește structurile găsite.
6. Butanul participă la reacția de izomerizare. Amestecul de reacție rezultat este supus unui proces de monoclorurare fotochimică. Scrie formulele plane și denumirile compușilor monohalogenați rezultați.

*7. Aranjează în ordinea crescătoare a reactivității la reacția de hidroliză, compușii halogenați cu denumirile: a) 1-clorobutan; b) 2-clorobutan; c) 2-cloro-2-metilbutan; d) clorobenzen.

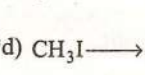
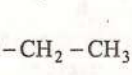
8. Scrie formulele plane și denumirile compușilor organici care se formează în următoarele reacții:

a)  $\xrightarrow[60^\circ C]{\text{sol. dil.NaOH}}$ b)  $\xrightarrow{KOH,\ etanol,\ t^\circ}$ c) $CH_3-I \xrightarrow{\text{exces}NH_3,\ \text{presiune}}$

d)  $\xrightarrow{KCN,\ etanol}$ e) $CH_3-Br \xrightarrow{\text{exces}NH_3,\ \text{presiune}}$ f) $CH_3-CH_2-Br \xrightarrow[etanol]{CH_3-CH_2O^-Na^+}$)

9. Indică reactanții necesari și condițiile de reacție pentru următoarele transformări:

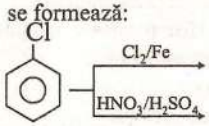
a) $(CH_3)_3C-Br \longrightarrow (CH_3)_3C-OH$; b) $CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-I \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-NH_2$

c)  $\longrightarrow$  ;

*d) $CH_3I \longrightarrow CH_3-O-CH_2-CH_3$; *e) $CH_3-Cl \longrightarrow CH_3-\overset{\cdot}{C}(=O)-NH_2$

*f) $H_2IC-CH_2I \longrightarrow HC\equiv CH$

10. Completează schemele de mai jos cu formulele plane și denumirile compușilor organici care se formează:

a) 

b) $H_2C=CH-Cl$ $\xrightarrow{+HCl}$ $\xrightarrow{+Cl_2}$

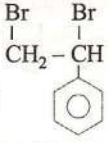
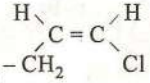
11. Marchează în tabel principalele utilizări ale compușilor halogenați indicați prin formule plane sau denumiri pe prima coloană.

Compusul halogenat	Solvenţi	Anestezice	Insecticide	Agenţi frigorifici	Agenţi de alchilare	Aditivi de petrol	Polimeri	Alte utilizări
CH_3Cl								
CH_2Cl_2								
$CHCl_3$								
CCl_4								
BrH_2C-CH_2Br								
$CH_2=CHCl$								
CH_3-CH_2Cl								
$Cl_2C=CHCl$								
ClH_2C-CH_2Cl								
CF_2Cl_2								
$ClBrHC-CF_3$								
$F_2C=CF_2$								
$C_6H_6Cl_6$								
Diclorodifenil-tricloroetan								

12. Calculează conţinutul procentual masic de clor dintr-un amestec ce conţine clorură de benzil, clorură de benziliden şi feniltriclorometan în raport molar 1 : 4 : 2.
13. Un volum de 10L CH_4 (c.n) reacţionează cu 14L Cl_2 (c.n). Considerând că se formează numai CH_3Cl şi CH_2Cl_2, iar metanul şi clorul se consumă integral, calculează raportul molar $CH_3Cl : CH_2Cl_2$.
14. Calculează cantitatea de CCl_4 (moli, grame) obţinută din 448L CH_4 (c.n) de puritate 90%, considerând randamentul reacţiei de clorurare 70%.
15. Printr-o succesiune de transformări se poate obţine clorobenzen utilizând ca unică sursă de materie organică metanul. Dacă se utilizează 224L CH_4 aflat la 27° şi 1atm, calculează masa de clorobenzen de puritate 95% obţinută, considerând randamentul global al transformărilor 80%.

TEST DE EVALUARE

1. Denumeşte compuşii halogenaţi care sunt reprezentaţi prin formulele plane:

a) $H_3C-CHCl_2$; b) c)  d) 

2. Scrie formulele plane ale compuşilor halogenaţi ale căror denumiri uzuale sunt:
a) cloroform; b) cloropren; c) clorură de vinil; d) kelen.
3. Scrie succesiunea ecuaţiilor reacţiilor chimice care au loc pentru următoarele transformări, indicând condiţiile de reacţie şi denumirile produşilor obţinuţi pe parcurs:
a) propenă → 2-bromopropan; b) 1-iodobutan → 2-butanol; c) benzen → clorometilbenzen; d) etenă → etilamină.
4. Stabileşte asocierile corespunzătoare dintre cifrele coloanei I cu literele coloanei II.

I	II
1) hexaclorociclohexan	a) se foloseşte ca agent frigorific;
2) tetraclorometan	b) este gaz (c.n);
3) clorură de benziliden	c) prin hidroliză formează benzaldehida;
4) policlorură de vinil	d) este insecticid;
5) clorometan	e) se foloseşte la stingerea incendiilor;
6) 2-bromo-2-metilpropan	f) prin eliminarea HBr formează *izo*butenă;
7) diclorodifluorometan	g) este compus macromolecular;
	h) compus polihalogenat.

5. Enumeră principalele utilizări ale compuşilor halogenaţi derivaţi de la etenă.
6. Formolul este o soluţie de formaldehidă 40%, utilizată pentru conservarea preparatelor anatomice. Calculează cantitatea de formol (kg) obţinută prin hidroliza a 1700kg diclorometan, dacă randamentul reacţiei este 80%.
7. Calculează raportul molar clorobenzen: diclorobenzen dintr-un amestec în care procentul masic de diclorobenzen este 73,5%.

3.2. COMPUŞI HIDROXILICI

Generalităţi

Compuşii hidroxilici sunt compuşi organici care au drept grupă funcţională **grupa hidroxil (– OH)**.

În funcţie de natura radicalului organic de care este legată grupa hidroxil (– OH), se disting trei categorii de compuşi hidroxilici:

a) **Alcooli:** grupa – OH este legată de un atom de carbon tetragonal $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-OH$

b) **Enoli:** grupa – OH este legată de carbon trigonal din catenă aciclică (de carbonul implicat în legătură dublă) $>C=C<_{OH}$

Aminteşte-ţi!

Enolii sunt compuşi instabili care formează prin tautomerie compuşi carbonilici (vezi hidratarea alchinelor).

c) **Fenoli** (hidroxiarene): grupa – OH este legată de nucleul aromatic.

ALCOOLI

3.2.1. *Definiţie. Nomenclatură. Clasificare*

***Alcoolii** sunt compuşi hidroxilici la care grupa funcţională hidroxil (– OH) este legată de un atom de carbon tetragonal.*

Alcoolii pot conţine una sau mai multe grupe hidroxil; la un atom de carbon tetraedric se poate lega o singură grupă hidroxil (– OH).

Pentru a stabili regulile de denumire a alcoolilor, răspunde sarcinilor de lucru din următoarea activitate individuală.

ACTIVITATEA INDIVIDUALĂ 1

a) Analizează numele alcoolilor din tabelul 3.8. Precizează concluziile ce se desprind în legătură cu denumirea acestora.

b) Indică natura atomilor de carbon de care este legată grupa – OH. Găseşte o analogie cu derivaţii halogenaţi? La ce concluzie se poate ajunge?

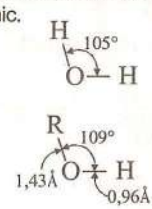
c) Poţi clasifica alcoolii şi în funcţie de numărul grupelor – OH?

d) Identifică printre formulele date alcoolii cu grupa – OH în poziţie alilică sau benzilică.

CONŢINUTURI

- ✓ Generalităţi – compuşi hidroxilici. Alcooli.
- ✓ Definiţie.
- ✓ Nomenclatură.
- ✓ Clasificare.
- ✓ Obţinerea alcoolilor.
- ✓ Proprietăţile fizice ale alcoolilor
- ✓ Proprietăţile chimice ale alcoolilor
  - reacţii datorate grupei – OH;
  - reacţii datorate legăturii C – O;
  - reacţii de oxidare;
  - reacţii de identificare.
- ✓ Utilizările alcoolilor.

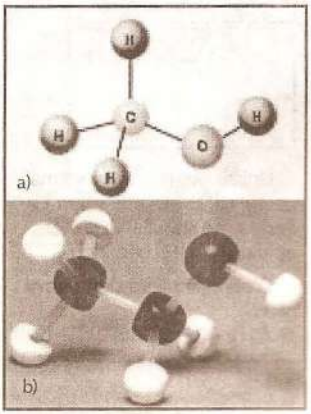
Compuşii hidroxilici pot fi consideraţi prin extindere ca derivaţi ai apei în care unul din atomii de hidrogen a fost înlocuit formal cu un radical organic.



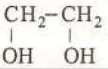
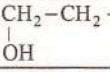
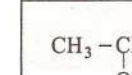
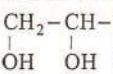
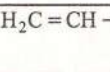
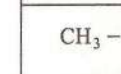
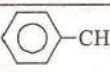
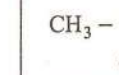
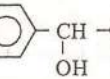
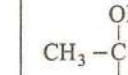
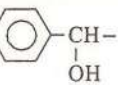
R – OH

Aminteşte-ţi!

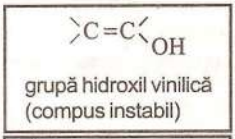
Diolii şi triolii geminali nu sunt stabili.



Modele structurale:
a) CH_3OH (metanol);
b) C_2H_5OH (etanol).

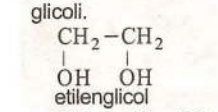
Formula plană	Denumirea alcoolului	Formula plană	Denumirea alcoolului
CH_3-OH	metan**ol** (alcool metil**ic**, hidroximetan)		ciclohexan**ol** (hidroxiciclohexan)
CH_3-CH_2-OH	etan**ol** (alcool etil**ic**, hidroxietan)		1,2-etan**diol** (1,2-dihidroxietan)
$CH_3-CH_2-CH_2-OH$	1-propan**ol** (alcool propil**ic**, 1-hidroxipropan)		1,3-propan**diol** (1,3-dihidroxipropan)
	2-propan**ol** (alcool *izo*propil**ic**, 2-hidroxipropan)		1,2,3-propan**triol** (glicerol, glicerină, 1,2,3-trihidroxipropan)
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$	1-butan**ol** (alcool butil**ic**, 1-hidroxibutan)		2-propenă-1-**ol** (alcool alilic)
	2-butanol (alcool *sec*-butil**ic**, 2-hidroxibutan)		fenilmetan**ol** (alcool benzilic, fenilcarbin**ol**)
	2-metil-1-propanol (alcool *izo*butil**ic**, hidroxi-2-metilpropan		difenilmetan**ol** (difenilcarbin**ol**)
	2-metil-2-propanol (alcool *terţ*-butil**ic**, 2-hidroxi-2-metilpropan)		1-feniletan**ol** (alcool 1-feniletil**ic**)

Tabelul 3.8. Formulele plane şi denumirile unor alcooli



Unii alcooli (cu structură mai complicată) se consideră ca derivaţi de substituţie ai metanolului (numit şi carbinol).

Diolii vicinali se numesc şi glicoli.



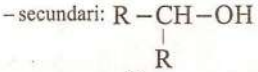
R: a) 1. Conform regulilor IUPAC, denumirea alcoolilor se formează adăugând la numele hidrocarburii de bază sufixul **-ol**; poziţia (poziţiile) grupei –OH se indică prin cifrele cele mai mici posibile.

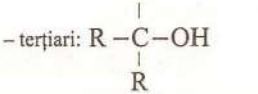
2. O denumire uzuală foloseşte cuvântul alcool urmat de numele radicalului hidrocarbonat şi sufixul **-ic**.

3. O altă posibilitate de a denumi alcoolii utilizează prefixul **hidroxi-**, urmat de numele hidrocarburii. Prefixul poate fi precedat de cifre care indică poziţia grupelor – OH şi de multipli (di, tri, tetra)

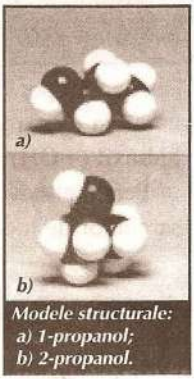
b) Analizând natura atomilor de carbon de care se leagă grupa –OH, alcoolii se pot clasifica, ca şi compuşii halogenaţi ,în alcooli:

– primari: $R-CH_2-OH$

– secundari: 

– terţiari: 

c) În funcţie de numărul grupelor – OH, alcoolii sunt:
- monohidroxilici
- polihidroxilici: di, tri, ... (polioli)



Modele structurale: a) 1-propanol; b) 2-propanol.

d) Alcoolii pot fi clasificați și în funcție de natura radicalului hidrocarbonat:
- **saturați** → ciclici / aciclici
- **alilici**
- **benzilici**

Pe lângă izomeria de catenă, de poziție a grupei – OH, **alcoolii** sunt **izomeri de funcțiune cu eterii.**

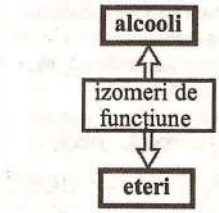
Eterii pot fi considerați ca derivați ai apei în care cei doi atomi de hidrogen sunt înlocuiți formal cu radicali organici (fig. 1).

$R-O-R$ — eter simetric

$R-O-R'$ — eter nesimetric

CH_3-O-CH_3 — dimetileter (metoximetan)

$CH_3-O-CH_2-CH_3$ — etilmetileter (metoxietan)



Alcoxi	R–O–
Metoxi	CH_3-O-
Etoxi	CH_3-CH_2-O-

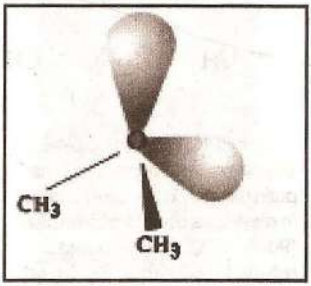
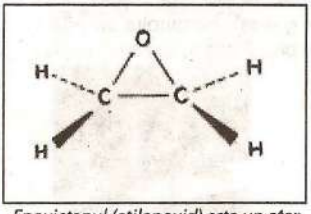
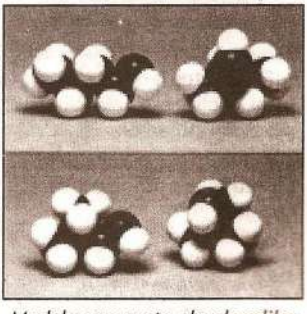


Fig. 1, Structura dimetileterului.



*Epoxietanul (etilenoxid) este un **eter ciclic** cu multe aplicații industriale (obținerea antigelului, fibrelor sintetice etc.)*



Modele compacte ale alcoolilor izomeri $C_4H_{10}O$

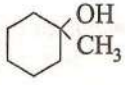
ACTIVITATE INDIVIDUALĂ 2

1) Formula moleculară $C_4H_{10}O$ prezintă patru alcooli (vezi tabelul 3.8.) și trei eteri. Scrie formulele plane și denumirile celor trei eteri.

2) Scrie formulele plane ale următorilor alcooli:
(a) 2-pentanol; (b) 3-metil-1-hexanol (3-metilhexanol);
(c) 2-fenil-2-propanol; (d) 1,3-ciclohexandiol.

3) Denumește alcoolii care au formulele plane:

(a) $H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-OH$;

(b) $H_3C-CH(C_6H_5)-CH_2-CH_2-OH$; (c) 

(d) $CH_3-CH(OH)-CH(OH)-CH_3$; (e) $CH_3-CH(OH)-CH(Br)-CH_3$

4) Pentru alcoolii de la exercițiile (2) și (3), precizează care sunt:
(a) alifatici, (b) aromatici, (c) primari,
(d) secundari, (e) terțiari.

R: 1) $CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$; $CH_3-O-CH_2-CH_2-CH_3$

dietileter (etoxietan) — metilpropileter (1-metoxipropan)

$CH_3-O-CH(CH_3)-CH_3$

metil*izo*propileter (2-metoxipropan)

3.2.2. *Obținerea alcoolilor*

Alcoolii se găsesc în natură în multe plante (mentolul – în uleiul de mentă; linalolul și geraniolul – în uleiul de trandafir), precum și în organismele animale (colesterol); vitamina A este tot un alcool. Adesea, alcoolii din natură sunt asociați cu alte funcțiuni organice.

Alcoolii sunt obținuți atât prin metode generale de preparare, cât și prin metode specifice pentru termenii cu utilizări practice deosebite. Astfel, la studiul proprietăților chimice ale hidrocarburilor sau ale compușilor halogenați, ai întâlnit transformări chimice prin care se obțin alcooli.

Aminteşte-ţi! Metodele de preparare studiate:
- Hidratarea alchenelor (adiţia apei în cataliză acidă)
- Oxidarea blândă a alchenelor
- Hidroliza compuşilor halogenaţi

ACTIVITATE INDIVIDUALĂ 3

Scrie formulele plane şi denumirile alcoolilor care se formează în urma reacţiilor:

a) $H_2C=CH_2 + HOSO_3H \rightarrow \underset{\text{sulfat acid de etil}}{H_3C-CH_2-OSO_3H} \xrightarrow[-H_2SO_4]{+HOH}$;

b) $H_3C-CH=CH_2 + HOH \xrightarrow[H_3PO_4\,conc.]{70atm,300^\circ C}$; c) $CH_2=CH_2 + [O] + H_2O \xrightarrow[Na_2CO_3]{KMnO_4}$

d) $CH_3-CH=CH_2 + [O] + H_2O \xrightarrow[Na_2CO_3]{KMnO_4}$; e) $CH_3-Cl + HOH \xrightarrow[-HCl]{HO^-}$;

f) $CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}-CH_3 + HOH \xrightarrow[-HBr]{HO^-}$; g) $\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH_2}}-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}-CH_3 + 2HOH \xrightarrow[-2HBr]{HO^-}$.

O metodă mai veche pentru obţinerea metanolului şi mai puţin utilizată în prezent, constă în **distilarea uscată a lemnului** (900°–1000° C, în absenţa aerului). În produsul lichid ce rezultă în acest proces (alături de cărbunele de lemn şi amestecul gazos), metanolul se află în procent de aproximativ 1–2%.

Fermentaţia alcoolică a sucurilor dulci

Reziduul de la distilare, numit **fuzel,** conţine şi alţi alcooli cu 4 şi 5 atomi de carbon.

Materiile prime supuse fermentaţiei se împart în trei categorii:
- zahăr;
- amidon;
- materiale celulozice.

Zahărul din trestia de zahăr, sfecla de zahăr, melasă, fructe, poate fi transformat direct în etanol.

Amidonul (sub formă de porumb, grâu, cartofi, orz, secară) se hidrolizează mai întâi în zaharuri prin acţiunea enzimei.

În continuare, se vor prezenta câteva metode de sinteză utilizate la scară industrială pentru unii dintre alcoolii frecvent întâlniţi în practică.

Obţinerea metanolului se realizează din gazul de sinteză:

$$CO + 2H_2 \xrightarrow[ZnO,Cr_2O_3]{250atm,350^\circ C} CH_3OH$$

Obţinerea etanolului în industrie are loc prin mai multe metode:

– *Fermentaţia alcoolică a glucozei* obţinută din fructe şi cereale are loc în prezenţa enzimei din drojdia de bere *(Saccharomices cerevisiae).*

$$\underset{\text{glucoză}}{C_6H_{12}O_6(aq)} \longrightarrow 2\underset{\text{etanol}}{C_2H_5OH(aq)} + 2CO_2(g)$$

Folosirea în procesul fermentaţiei a cerealelor sau cartofilor (care au conţinut ridicat în amidon) presupune mai întâi transformarea amidonului (în prezenţa amilazei) în glucoză.

Soluţia rezultată prin fermentaţie conţine 12–18% etanol care se izolează prin distilare fracţionată. Astfel, se obţine etanol de concentraţie 96% cunoscut sub numele de **spirt rafinat (spirt alb).** Toate băuturile alcoolice se obţin ca urmare a acestei reacţii. Ele sunt de fapt, soluţii apoase aromate ce conţin concentraţii diferite de etanol, după cum se vede în tabelul 3.9.Când conţinutul de etanol din soluţia alcoolică ajunge la aproximativ 15%, acesta „otrăveşte" enzima din drojdie şi fermentaţia încetează.

Băuturile *tari* care conţin aprox. 40% etanol sunt cunoscute ca băuturi spirtoase.

Băutura	Bere	Vin	Cherry	Coniac
% etanol	4	11	15	40

Tabelul 3.9. Procentele în volume ale etanolului din diferite băuturi alcoolice

Amintește-ți!

– **Hidratarea etenei** produce etanolul utilizat în scopuri industriale.

$$H_2C=CH_2+HOH \xrightarrow[H_3PO_4]{70atm,250^\circ} CH_3-CH_2-OH$$

Etandiolul $HOCH_2-CH_2OH$ se obține industrial prin oxidarea catalitică a etenei urmată de hidroliza etilenoxidului (epoxidului) format. Scrie ecuațiile reacțiilor ce au loc.

Glicerolul (glicerina) $HOCH_2–CHOH–CH_2OH$ (1,2,3-propantriol) se obține industrial prin mai multe metode, dintre care mai importante sunt:

- hidroliza grăsimilor formează glicerina, alături de sărurile acizilor graşi (săpunuri);
- metoda petrochimică utilizează propena rezultată la prelucarea petrolului.

ACTIVITATE INDIVIDUALĂ 4

Urmărind schema de mai jos, scrie succesiunea ecuațiilor reacțiilor prin care se obține glicerol (glicerina) din propenă:

$$\text{propenă} \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2/500^\circ C} \text{clorură de alil} \xrightarrow[-HCl]{+HOH} \text{alcool alilic}$$

$$\xrightarrow{+Cl_2} \text{2,3-dicloropropanol} \xrightarrow[-2HCl]{+2HOH} \text{glicerol (glicerină)}$$

R: $CH_2=CH-CH_3 \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2/500^\circ C} CH_2=CH-CH_2-Cl \xrightarrow[-HCl]{+HOH} CH_2=CH-CH_2OH$

$$\xrightarrow{+Cl_2} ClCH_2-CHCl-CH_2OH \xrightarrow[-2HCl]{+2HOH} CH_2OH-CHOH-CH_2OH$$

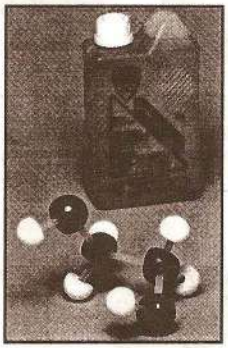
3.2.3. *Proprietățile fizice ale alcoolilor*

Câteva din proprietățile fizice ale alcoolilor sunt prezentate în tabelul 3.10.

Celuloza din lemn şi alte resturi vegetale se transformă în zaharuri prin acțiunea acizilor minerali.

Știai că...?

... țările cu pământuri disponibile pentru creşterea recoltelor ce asigură zahărul sau amidonul necesar fermentației şi care beneficiază de mult soare pentru coacerea recoltelor sunt interesate în folosirea etanolului ca şi combustibil.



Modelul structural al etandiolului utilizat ca antigel pentru motoare.

Halohidrinele au în structura lor grupa – OH şi un atom de halogen.

$C_1 – C_4$ lichizi
$C_5 – C_{11}$ lichizi cu aspect uleios
$C_{12} \rightarrow$ solizi

Numele alcoolului	Formula plană	Stare de agregare (25° C)	Punct de topire (° C)	Punct de fierbere (° C)	Densitate ($g \cdot cm^{-1}$)	ΔH_c° (kJ/mol)
metanol	$CH_3–OH$	lichid	–98	65	0,79	–726
etanol	$CH_3–CH_2OH$	lichid	–114	78	0,87	–1367
1-propanol	$CH_3–CH_2–CH_2OH$	lichid	–126	97	0,80	–2017
2-propanol	$CH_3CH(OH)CH_3$	lichid	–86	83	0,78	–1987
1-butanol	$CH_3(CH_2)_3OH$	lichid	–89	118	0,81	–2675
2-butanol	$CH_3CHOHC_2H_5$	lichid	–115	100	0,81	–
2-metil-1-propanol	$CH_3CH(CH_3)CH_2OH$	lichid	–108	108	0,80	–
2-metil-2-propanol	$(CH_3)_3C–OH$	lichid	25	82	0,79	–2644
1-pentanol	$CH_3(CH_2)_3CH_2OH$	lichid	–78	138	0,81	–3323
1-hexanol	$CH_3(CH_2)_4CH_2OH$	lichid	–52	157	0,82	–3976
1-heptanol	$CH_3(CH_2)_5CH_2OH$	lichid	–34	176	0,82	–4623
1-octanol	$CH_3(CH_2)_6CH_2OH$	lichid	–16	195	0,83	–5280
1,2-etandiol	$HOCH_2CH_2OH$	lichid	–13	197	1,11	–1179
1,2,3-propantriol	$HOCH_2CHOHCH_2OH$	lichid	19	290	1,26	–1661
fenilmetanol	$C_6H_5CH_2OH$	lichid	–15	205	1,04	–3756

Tabelul 3.10. Câteva proprietăți fizice ale alcoolilor

Formula generală a alcoolilor saturaţi aciclici

$$C_nH_{2n+1}-OH$$

Compusul organic	Valoarea *p.f.* (° C)
Etan	–89
Clorură de etil	12
Etanol	78

Tabelul 3. 11. Valorile p.f. pentru etan, clorură de etil şi etanol.

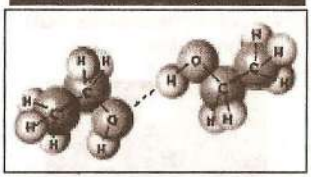
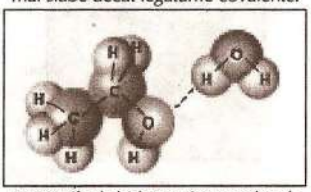


Fig.2. Legăturile de hidrogen dintre moleculele de alcool sunt mai puternice decât forţele van der Waals, dar mai slabe decât legăturile covalente.



Legăturile de hidrogen între molecule de etanol şi de apă

Compusul organic	Valoarea *p.f.* (° C)
Propan	–42
1-propanol	97
1,2-propandiol	189
1,2,3-propantriol	290

Grupa – OH care permite stabilirea legăturilor de hidrogen între moleculele de alcool şi cele de apă se numeşte **hidrofilă** (din limba greacă: *hydar* = apă *şi philos* = prieten)

Numele alcoolului	Solubilitatea (g/L) la 25° C
metanol	total
etanol	total
1-propanol	total
1-butanol	80
1-pentanol	22
1-hexanol	7
1-heptanol	3
1-octanol	1,5
1-hexadecanol	0

Tabelul 3.12. Solubilitatea în apă a unor alcooli la 25° C.

Numele alcoolului	Solubilitatea (g/L) la 25° C
Hexanol	7
2,3-Hexandiol	total

Tabelul 3.13. Solubilitatea 1-hexanolului şi a 2,3-hexandriolului.

ACTIVITATE INDIVIDUALĂ 5

Studiază tabelul de mai sus şi răspunde la următoarele întrebări:

1. Alcoolii cu catenă saturată aciclică formează o serie omoloagă? Dacă da, care este formula generală a acesteia?

2. Pentru alcoolii monohidroxilici primari reprezintă grafic:

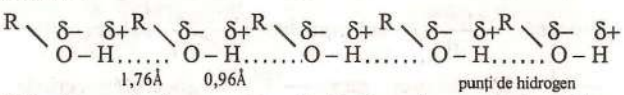
a) valorile punctelor de fierbere;

b) valorile entalpiilor de combustie ΔH_c° în funcţie de numărul atomilor de carbon din moleculă. Explică variaţia acestor grafice.

3. Analizează valorile punctelor de fierbere ale alcoolilor cu formula moleculară C_4H_9OH. Ce observi? Cum se poate explica această variaţie? (soluţiile le vei găsi la sfârşitul temei)

4. Compară punctele de fierbere ale alcoolilor cu cele ale alcanilor cu acelaşi număr de atomi de carbon şi cu cei care au masa apropiată ca valoare (tabel 2.5.). Ce se constată?

5. Compară punctele de fierbere ale alcoolilor cu cele ale compuşilor halogenaţi cu acelaşi rest hidrocarbonat (tabel 3.11.) Ce observi?



Valorile mari ale punctelor de fierbere în cazul alcoolilor, comparativ cu celelalte clase de compuşi organici studiaţi arată existenţa legăturilor de hidrogen dintre molecule (fig. 2)

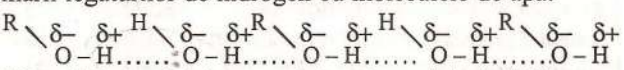
Cu cât numărul grupelor – OH creşte, şi numărul legăturilor de hidrogen este mai mare, şi în consecinţă, punctele de fierbere sunt mai mari (vezi tabelul alăturat).

p.f.: 1-propanol < 1,2-propandiol < 1,2,3-propantriol.

Creşterea spectaculoasă a punctelor de fierbere ale poliolilor comparativ cu monoalcoolii corespunzători determină creşterea vâscozităţii. Din acest motiv, etilenglicolul şi glicerina sunt substanţe vâscoase.

În stare de vapori, legăturile de hidrogen se desfac. Deoarece alcoolii formează legături de hidrogen, ei sunt solubili în apă şi în alţi solvenţi polari.

Solubilitatea mare în apă a termenilor inferiori se datorează formării legăturilor de hidrogen cu moleculele de apă:



Metanolul, etanolul şi propanolul sunt complet miscibili cu apa.

Solubilitatea în apă a alcoolilor superiori (începând cu 4 atomi de carbon) scade din cauza creşterii numărului de atomi de carbon din catena hidrocarbonată nepolară (tabel 3.12.)

Alcoolii polihidroxilici sunt mai solubili în apă decât cei monohidroxilici cu acelaşi rest hidrocarbonat (tabel 3.13).

Oricare alcool are în structura lui două grupe:

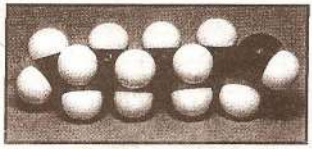
- grupa –OH, hidrofilă, care se leagă de moleculele de apă prin legături de hidrogen;

- **rest hidrocarbonat (grupa alchil) hidrofob,** care nu poate forma legături de hidrogen cu moleculele de apă.

Ai învățat că alcanii sunt buni solvenți pentru hidrocarburi și grăsimi; de aceea se spune despre alcani că sunt compuși **lipofili** (în lb. greacă *lipos* = grăsime); dar alcanii sunt insolubili în apă și de aceea fac parte din categoria solvenților hidrofobi.

Un compus **hidrofil** este **lipofob** și un compus **hidrofob** este **lipofil.**

În general, alcooli sunt solvenți foarte utilizați, astfel:
- alcoolii inferiori pentru molecule polare;
- alcoolii superiori pentru molecule nepolare.



Modelul compact al 1-octanolului. Fiecare alcool are o grupă hidrofilă (–OH) și o catenă hidrocarbonată hidrofobă.

ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

Pune într-o eprubetă 1–2mL etanol și în alta 1–2mL glicerină. Observă alcoolii din eprubetă și notează informațiile referitoare la stare de agregare, culoare, miros, vâscozitate. Toarnă în fiecare eprubetă aprox. 3mL apă distilată. Ce observi?

Acțiunea fiziologică a unor alcooli

Metanolul, lichid incolor cu miros caracteristic, este foarte toxic. El provoacă chiar și în cantități mici (sub 10mL) unele tulburări, dintre care cele oculare pot duce la orbire (atacă nervul optic). În cantitate mai mare, începând cu 30mL, produce moartea, prin paralizia mușchilor respiratori.

Etanolul (alcoolul din băuturile alcoolice), lichid incolor cu gust arzător, este o substanță toxică. Concentrația letală sanguină este de 0,4%. Un adult metabolizează 10mL etanol/oră.

Etanolul, în cantități mici, este stupefiant, iar în cantități mari devine toxic. OMS (Organizația Mondială a Sănătății) include etanolul în rândul drogurilor. Provoacă euforie progresivă, dezinhibare, diminuarea capacităților mintale, urmate de anestezie generală, comă și moarte.

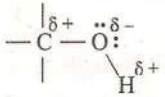
Alcoolii cu trei atomi de carbon sunt toxici, dar în proporție mai redusă decât cei inferiori.

Cu cât crește numărul atomilor de carbon din catenă, toxicitatea alcoolilor scade.

Pe măsura creșterii numărului de grupe – OH, mirosul caracteristic al alcoolilor monohidroxilici dispare, apare gustul dulce și scade toxicitatea.

3.2.4. *Proprietățile chimice ale alcoolilor*

Datorită legăturilor covalente polare, alcoolii sunt substanțe reactive:



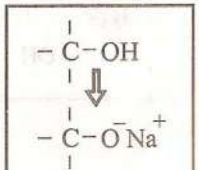
Reacțiile chimice la care participă alcoolii se pot clasifica în:

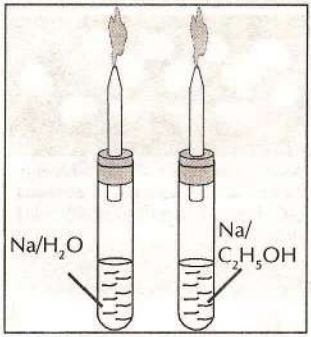
A. Reacții datorate scindării legăturii O – H;
B. Reacții în care se desface legătura C –O;
C. Reacții de oxidare;
D. Reacții de identificare.

A. Reacții datorate ruperii legăturii O – H

- **aciditatea alcoolilor**
- **esterificarea**

Aciditatea alcoolilor se datorează că metalele puternic electropozitive substituie atomul de hidrogen al grupei –OH.





Atenţie la mânuirea sodiului! Evită atingerea cu mâna sau contactul lui cu umezeala.

ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

Reacţia etanolului şi apei cu sodiul

– Pregăteşte două eprubete prevăzute cu dop prin care trece un tub de sticlă efilat.

– Introdu într-una 2mL etanol, iar în cealaltă 2mL apă distilată.

– Cu ajutorul unei pensete scoate 2 bucăţele mici de sodiu din borcanul cu petrol, unde se păstrează şi pune-le pe o hârtie de filtru uscată.

– Pune câte o bucăţică de sodiu în fiecare eprubetă şi astupă cu dopul pregătit cu tub efilat. Ce observi? Aprinde gazul care se degajă.

– Scoate dopul şi adaugă în fiecare eprubetă câte 2 picături de fenolftaleină. Ce observi? Completează tabelul activităţii experimentale. Observaţiile constatate de tine sunt aceleaşi cu cele din tabelul 3.14?

Reactanţi	Observaţii
Etanol şi sodiu	Sodiul se scufundă, are loc o degajare constantă de gaz (este hidrogenul testat prin aprindere); reacţia este exotermă. În prezenţa fenolftaleinei, culoarea lichidului din eprubetă devine roşu carmin.
Apă şi sodiu	Bucăţica de sodiu se mişcă rapid la suprafaţa apei, se micşorează repede, iar degajarea de H_2 este puternică (cu viteză mai mare decât în cazul anterior); reacţia este exotermă. La adăugarea fenolftaleinei, culoarea lichidului din eprubetă devine roşu-carmin.

Tabelul 3.14. Observaţii în legătură cu reacţiile dintre etanol şi sodiu, respectiv apă şi sodiu

Alcoxi (RO–) = radical monovalent, obţinut prin îndepărtarea formală a atomului de hidrogen din grupa –OH a unui alcool.

R–O–	Denumirea
CH_3-O-	metoxi
C_2H_5-O-	etoxi
C_4H_9-O-	butoxi
$C_6H_5-CH_2-O-$	benziloxi

Aciditatea alcoolilor este **foarte redusă**: alcoolii nu se neutralizează cu baze şi nu schimbă culoarea indicatorilor.

Aciditatea alcoolilor izomeri scade în ordinea :
primar > secundar > terţiar

În cele două reacţii, apa şi etanolul se comportă ca acizi:

$$H-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}H + Na \rightarrow \underset{\text{hidroxid de sodiu}}{Na^+\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}H^-} + 1/2H_2\uparrow$$

$$CH_3-CH_2-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}H + Na \rightarrow \underset{\substack{\text{etoxid de sodiu}\\ \text{(etilat de sodiu)}}}{CH_3-CH_2-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}^-Na^+} + 1/2H_2\uparrow$$

După modul în care se desfăşoară cele două reacţii, rezultă că alcoolul este un acid mai slab decât apa:

$$R-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}H + Na \rightarrow \underset{\text{alcoxid (alcoolat)}}{R-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}^-Na^+} + 1/2H_2\uparrow$$

Concluzie: Alcoolii **au caracter slab acid**, mai redus decât al apei:

$$R\text{–}OH < HOH$$

creşte aciditatea

EXTINDERE

Aciditatea alcoolilor scade odată cu creşterea numărului atomilor de carbon din catena hidrocarbonată.

$$H_3C-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3 < H_3C-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH_2} < H_3C-CH_2-OH < CH_3OH < HOH$$

creşte aciditatea

Amintește-ți!

Produsul ionic al apei are valoarea:

$K_w = 10^{-14}$ (mol/L)^2, la 25° C.

Aciditatea mai redusă a alcoolilor comparativ cu apa se verifică și prin valorile $K_{alcool} = 10^{-16} - 10^{-19}$, $pK_a = 16–19$ (tabelul 3.15).

Alcoxizii sunt compuși puternici ionizați, care în reacție cu apa refac alcoolul inițial:

$$C_2H_5O^-Na^+ + HOH \rightarrow C_2H_5OH + Na^+OH^-$$

Reacția alcoxizilor cu apa este posibilă deoarece anionul $R–O^-$ este o bază mai tare decât HO^-.

$$\underset{\text{bază mai tare}}{R-O^-Na^+} + \underset{\text{acid mai tare}}{HOH} \rightarrow \underset{\text{acid mai slab}}{R-OH} + \underset{\text{bază mai slabă}}{Na^+OH^-}$$

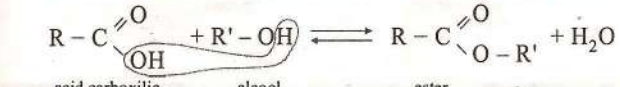
Reacția alcoolilor cu sodiu este utilizată în sintezele organice ca **sistem reducător:**

- donor de protoni (R–OH)
- donor de electroni (Na)

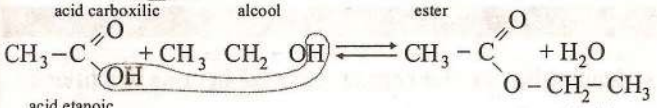
➢ **Reacția de esterificare** este reacția care are loc între alcooli și acizi

$$\text{Alcool} + \text{Acid} \begin{cases} \text{carboxilic} \\ \text{mineral} \end{cases} \rightleftharpoons \text{Ester} + \text{Apă}$$

• **Esterii acizilor carboxilici – esterificarea directă:**



acid carboxilic — alcool — ester



acid etanoic (acid acetic) — etanoat de etil (acetat de etil)

Reacția de esterificare cu acizi carboxilici este reversibilă și catalizată de acizi minerali (HCl, H_2SO_4), iar viteza ei este sensibil influențată de temperatură.

Amintește-ți! Fiind o reacție de echilibru, constanta de echilibru a reacției de esterificare este dată de legea acțiunii maselor: $K = \dfrac{[R-COOR'][H_2O]}{[R-COOH][R'-OH]}$. Pentru deplasarea echilibrului în favoarea formării esterului (principiul lui Le Châtelier):

- se mărește concentrația acidului sau alcoolului;
- se scoate din mediul de reacție unul din produși (esterul sau apa) prin distilare.

EXTINDERE

Compusul	pK_a
Apă	14
Metanol	15,5
Etanol	16

Tabelul 3.15. Valorile pK_a pentru apă și alcooli.

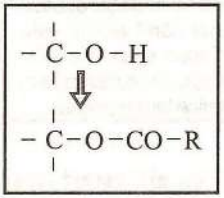
Amintește-ți!

Unui acid slab îi corespunde o bază conjugată tare:

Acid: R–OH < H–OH

Bază: $R–O^-$ > HO^-

O bază mai tare scoate o bază mai slabă din sarea sa.



Esterii au multe întrebuințări practice, una dintre acestea fiind utilizarea lor ca esențe de fructe datorită mirosului plăcut al acestora.

Numele esterului	Miros
Formiat de etil	Rom
Butirat de etil	Ananas
Butirat de *izo*pentil	Pere
Acetat de benzil	Iasomie
*Izo*pentanoat de alchil	Mere

Reacția de esterificare la temperatura camerei este foarte lentă. De exemplu, esterificarea acidului acetic cu etanol are loc la temperatura camerei în 16 ani. La 150° C se ajunge la echilibru în 1–2 zile și în prezența catalizatorilor acizi, în câteva ore.

ACTIVITATE INDIVIDUALĂ 6

Calculează constanta de echilibru a reacției de esterificare dintre 1 mol de acid acetic și 1 mol etanol, aflați într-un vas de 1L, dacă la atingerea echilibrului se găsesc în vas 2/3 moli ester.

R:

Concentrația (mol/L)	Inițial	Echilibru
CH_3COOH	1	1/3
C_2H_5OH	1	1/3
$CH_3COOC_2H_5$	–	2/3
H_2O	–	2/3

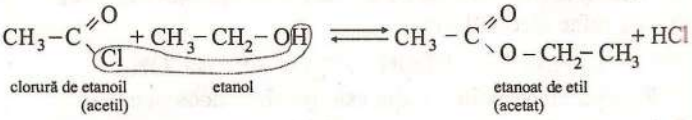
$$K = \frac{[CH_3COOC_2H_5][H_2O]}{[CH_3COOH][C_2H_5OH]} \quad K = \frac{\frac{2}{3}\frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot \frac{2}{3}\frac{\text{mol}}{\text{L}}}{\frac{1}{3}\frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot \frac{1}{3}\frac{\text{mol}}{\text{L}}} = 4$$

Esterii acizilor carboxilici se obţin cu randamente bune prin reacţia alcoolilor cu derivaţi funcţionali ai acizilor carboxilici (cloruri acide, anhidride acide, alţi esteri); în aceste procese echilibrul este mult deplasat spre dreapta şi din acest motiv sunt preferate în locul esterificării directe.

În procesele de esterificare unde se folosesc în locul acidului derivaţi funcţionali ai acestuia, echilibrul este mult deplasat spre dreapta şi de aceea sunt preferate esterificării directe.

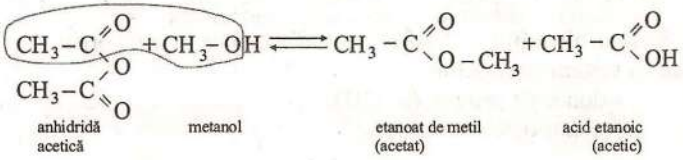
Reacţia de esterificare:

- cu cloruri acide:

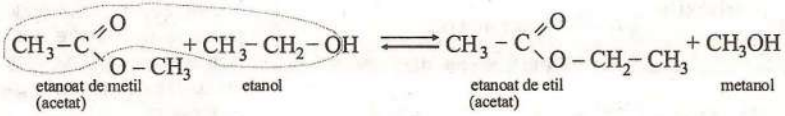


- cu anhidride acide

În practică, transesterificarea se foloseşte adesea atunci când acidul este impropriu esterificării. De exemplu, la obţinerea fibrei sintetice terom (tergal).

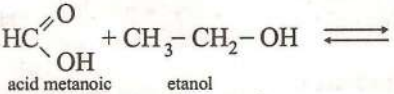


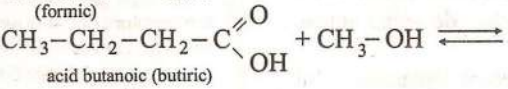
- cu alţi esteri (transesterificare)

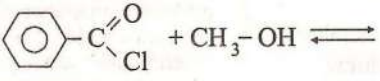


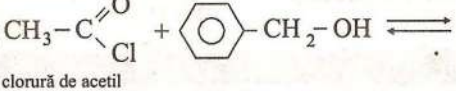
ACTIVITATE INDIVIDUALĂ 7

Completează formulele plane şi denumirile esterilor care se formează în urma reacţiilor de mai jos:

a) 

b) 

c) 

d) 

Aminteşte-ţi!
Sulfaţii acizi de alchil se pot obţine şi prin adiţia acidului sulfuric la alchene.

• **Esterii acizilor anorganici** (minerali) se obţin prin reacţia alcoolilor cu oxiacizi.

Acidul sulfuric, H_2SO_4, formează cu alcoolii două tipuri de esteri:

- **sulfaţi acizi de alchil R–OSO$_3$H;**
- **sulfaţi de alchil** (esteri neutri) **(R–O)$_2$SO$_2$ sau R$_2$SO$_4$.**

Prin reacția alcoolilor cu H_2SO_4 se obțin **sulfații acizi de alchil R–OSO_3H**:

$$R-OH+HO-SO_2-OH \rightleftarrows \underset{\text{sulfat acid de alchil}}{R-O-SO_2-OH}+H_2O$$

$$\underset{\text{metanol}}{CH_3-OH}+HO-SO_2-OH \rightleftarrows \underset{\text{sulfat acid de metil}}{CH_3-O-SO_2-OH}+H_2O$$

Esterii acizi ai acidului sulfuric sunt solubili în apă; prin neutralizare cu baze formează săruri R–OSO_3Na.

$$R-OSO_3H+NaOH \rightarrow R-OSO_3Na+H_2O$$

Dacă radicalul hidrocarbonat conține 12–18 atomi de carbon, sarea este utilizată ca **detergent anionic.**

Esterii neutri ai acidului sulfuric se pot obține prin reacția eterilor cu trioxid de sulf.

$$\underset{\substack{\text{dimetileter}\\(\text{metoximetan})}}{CH_3-O-CH_3}+SO_3 \rightarrow \underset{\text{sulfat de metil}}{(CH_3-O)_2SO_2}$$

Sulfați neutrii sunt insolubili în apă; sulfatul de metil $(CH_3O)_2SO_2$ și sulfatul de etil $(C_2H_5O)_2SO_2$ servesc în mod curent ca agenți de alchilare (în locul halogenurilor de alchil, CH_3I, C_2H_5I, care sunt mai scumpe și mai greu de manipulat din cauza volatilității lor).

Esterii acidului azotic, numiți **azotați** sau **nitrați,** se pot obține prin reacția directă dintre alcooli și acid azotic:

$$R-OH+HO-NO_2 \rightleftarrows \underset{\substack{\text{azotat de alchil}\\(\text{nitrat de alchil})}}{R-O-NO_2}+H_2O$$

Nitrații de alchil sunt lichide incolore, distilabile fără descompunere, dar care, la supraîncălzirea vaporilor lor, explodează. Stabilitatea lor scade cu creșterea numărului de grupe $-NO_2$ (nitro) din moleculă. Esterii acidului azotic produc o dilatare a vaselor sanguine, iar în canitate mare sunt **toxici.**

Un ester important al acidului azotic este trinitratul glicerinei, numit impropriu **trinitroglicerină**, obținut din reacția glicerinei cu acidul azotic:

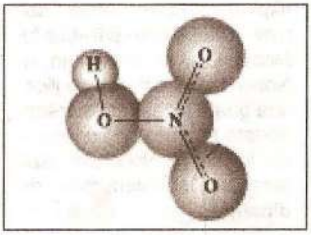
$$\begin{array}{l} CH_2-OH \quad HONO_2 \\ CH-OH+HONO_2 \\ CH_2-OH \quad HONO_2 \end{array} \longrightarrow \underset{\text{trinitratul glicerinei}}{\begin{array}{l} CH_2-O-NO_2 \\ CH-O-NO_2 \\ CH_2-O-NO_2 \end{array}}+3H_2O$$

Trinitratul glicerinei prin încălzire bruscă sau prin lovire explodează. Explozia este produsă de oxidarea atomilor de carbon și hidrogen cu oxigenul din grupele nitrice din care rezultă produse gazoase:

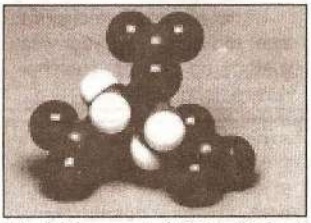
$$2\begin{array}{l} CH_2-O-NO_2 \\ CH-O-NO_2 \\ CH_2-O-NO_2 \end{array} \longrightarrow 6CO_2+5H_2O+3N_2+1/2O_2$$

Nitroglicerina lichidă este foarte sensibilă la șoc și de aceea pentru a fi folosită ca exploziv este îmbibată în kieselgur, după propunerea lui Alfred Nobel (1867). Astfel preparată,

Atenție!
Sulfatul de metil, $(CH_3O)_2SO_2$ este foarte toxic.



Modelul compact al moleculei de acid azotic.



Modelul compact al trinitroglicerinei

Utilizarea dinamitei într-o carieră

kieselgur (diatomit) = rocă silicioasă, formată, în cea mai mare parte, din cochilii de diatomee amestecate cu substanțe argiloase și calcaroase; se folosește ca material de filtrare în industria alimentară, și ca suport la fabricarea dinamitei.

Alfred Nobel – inventatorul dinamitei. Banii obţinuţi în urma acestei descoperiri au fost lăsaţi prin testament pentru înfiinţarea Premiului Nobel care se acordă şi în prezent din acest fond.

Ştiai că...?

... nitroglicerina a fost preparată prima dată în 1846 de către chimistul italian Ascario Sobrero. Chimistul suedez Alfred Nobel începe să obţină trinitratul glicerinei, într-o fabrică lângă Stockholm în 1862. În 1864, fabrica a fost distrusă de o explozie, în care au murit 5 oameni, printre care şi fratele lui Nobel, Emil. În acelaşi an, A. Nobel descoperă că nitroglicerina poate fi păstrată şi transportată în amestec cu kieselgur. În 1867, A. Nobel utilizează amestecul sub denumirea de **dinamită.**

explodează numai sub influenţa unei capse de fulminat de mercur şi se foloseşte ca exploziv, sub denumirea de **dinamită.**

Trinitratul glicerinei se foloseşte ca exploziv şi în amestec cu nitraţii celulozei, obţinuţi prima dată tot de Alfred Nobel. De exemplu, **corditul**, un exploziv utilizat în cartuşe şi gloanţe, conţine 30% nitroglicerină şi peste 65% trinitrat de celuloză.

Nitroglicerina este utilizată şi în medicină, în tratarea disfuncţiilor inimii (angina pectorală), ca medicament vasodilatator şi hipotensor.

Alcoolii formează esteri anorganici şi cu alţi acizi minerali, obţinându-se: boraţi, azotiţi (nitriţi), sulfiţi, fosfaţi, fosfiţi etc.

B. Reacţii datorate ruperii legăturii $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-O-$.

- deshidratarea alcoolilor;
- substituţia grupei –OH cu atomi de halogeni.

➢ **Deshidratarea alcoolilor** are loc în prezenţa H_2SO_4 concentrat, formând compuşi diferiţi, în funcţie de condiţiile de lucru.

Deshidratarea intramoleculară are loc în prezenţa **H_2SO_4 concentrat în exces,** la temperatura de 160°–200° C.

Produsul reacţiei este în acest caz o **alchenă**:

$$-\overset{H}{\overset{|}{C}}-\overset{OH}{\overset{|}{C}}- \xrightarrow[160°-200°C]{H_2SO_4\ conc.,\ exces} >C=C< +H_2O$$

Pe această cale, ai obţinut etena din etanol **la studiul proprietăţilor chimice ale acesteia,** conform reacţiei:

$$CH_3-CH_2-OH \xrightarrow[180°C]{H_2SO_4 conc, exces} H_2C=CH_2+H_2O$$

Eliminarea intramoleculară a apei din alcooli serveşte ca metodă de obţinere a alchenelor în laborator.

Eliminarea apei din alcooli are loc atât intermolecular cât şi intramolecular în prezenţa aceluiaşi **agent deshidratant,** H_2SO_4.

Dacă la eliminarea intramoleculară a apei se pot forma două alchene, va rezulta preponderent alchena cea mai substituită (regula lui Zaiţev), asemănător dehidrohalogenării compuşilor halogenaţi:

$$CH_3-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_3 \begin{cases} \xrightarrow{\approx 90\%} CH_3-CH=CH-CH_3+H_2O \\ \qquad\qquad 2\text{–butena} \\ \xrightarrow{\approx 10\%} CH_2=CH-CH_2-CH_3+H_2O \\ \qquad\qquad 1\text{–butena} \end{cases}$$

Activitate individuală 8

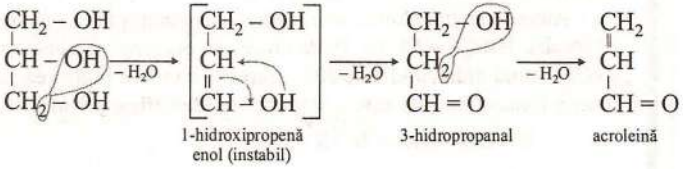
Scrie formulele plane şi denumirile alchenelor care se formează prin deshidratarea alcoolilor: a) 2,3-dimetil-2-pentanol; b) 1-feniletanol; *c) 1,4-butandiol; *d) 2-metilciclohexanol

O reacţie importantă de deshidratare intramoleculară este obţinerea acroleinei din glicerină (glicerol), în prezenţa acidului sulfuric:

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ CH_2OH \\ CH_2OH \end{array} \xrightarrow[-2H_2O]{H_2SO_4} \begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CH=O \end{array}$$

glicerină — propenal (acroleină, aldehidă acrilică)

Intermediar se formează un enol:



1-hidroxipropenă enol (instabil) — 3-hidropropanal — acroleină

Acroleina este un lichid incolor, cu miros puternic înțepător și înecăcios, lacrimogen, iritant al pielii și mucoaselor, **foarte toxic**, chiar în concentrații mici. Se folosește ca agent de alarmă la sistemele de răcire din cauza mirosului pătrunzător și ușor detectabil.

Deshidratarea intermoleculară are loc tot în prezența **H_2SO_4 concentrat**, la temperatură, dar în **exces de alcool**, cu formare de **eteri simetrici** (R–O–R).

$$\underset{\text{exces}}{2C_2H_5OH} \xrightarrow[140^\circ]{H_2SO_4\,conc.} \underset{\text{etoxietan (dietileter)}}{C_2H_5-O-C_2H_5} + H_2O$$

Eterii asimetrici se obțin prin reacția alcooxizilor cu compuși halogenați (sinteza Williamson):

$$\underset{\text{alcoxid}}{R-O^-Na^+} + \underset{\text{compus halogenat}}{R'-X} \rightarrow \underset{\text{eter asimetric}}{R-O-R'} + NaX$$

$$\underset{\text{etoxid de sodiu}}{CH_3-CH_2-O^-Na^+} + CH_3-Br \rightarrow \underset{\text{etilmetileter}}{CH_3-O-CH_2-CH_3} + NaBr$$

Eterii sunt lichide volatile (dimetileterul este gaz) cu mirosuri caracteristice. Eterii au punctele de fierbere mult mai mici decât ale alcoolilor corespunzători deoarece nu pot forma legături de hidrogen; între molecule, forțele de atracție sunt slabe, de tip van der Waals.

Eterii sunt puțin solubili în apă sau insolubili. Sunt solubili în dizolvanți organici și sunt buni solvenți ceea ce permite folosirea lor în extracția compușilor organici din soluții apoase.

Reactivitatea chimică a eterilor este foarte redusă, legătura C – O din eteri fiind deosebit de stabilă. Ruperea acesteia are loc numai în condiții energice. De exemplu, în prezența acizilor tari are loc **acidoliza eterilor**:

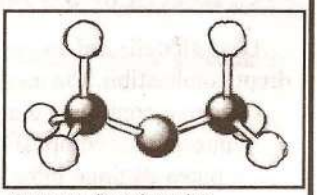
$$\underset{\text{metoxietan}}{H_3C-O-CH_2-CH_3} + 2HI_{conc.} \rightarrow \underset{\text{iodometan}}{H_3C-I} + \underset{\text{iodoetan}}{CH_3-CH_2-I} + H_2O$$

Datorită stabilității chimice mari, eterii sunt solvenți importanți pentru compușii covalenți. În particular, cantități mari de etoxietan (dietileter) sunt folosite în sinteze organice ca solvent; totodată, dietileterul este frecvent folosit ca solvent de extracție a produselor brute din amestecurile de reacție apoase. Utilizarea sa ca anestezic nu este convenabilă, întrucât dietileterul este foarte inflamabil și formează cu aerul amestecuri explozive (la peste 6% eter). Arde în aer cu degajare de căldură:

$$C_2H_5OC_2H_5(l) + 6O_2(g) \rightarrow 4CO_2(g) + 5H_2O(l)$$

$$\Delta H = -2761 kJ/mol$$

Alexander Williamson (1824–1904), profesor la University College, Londra



Structura dimetileterului.

Știai că...?

... eterul etilic a fost utilizat ca narcotic încă din anul 1842.

1842

Acidul iodhidric, HI, este un acid tare.

Dietileterul $(C_2H_5)_2O$, numit comercial și eter etilic, este cunoscut din secolul al XVI-lea, când a fost obținut de Valerius Cardus din etanol și acid sulfuric și a fost numit din această cauză eter sulfuric.

$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}-OH \Rightarrow -\overset{|}{\underset{|}{C}}-X$$

Reactivitate
HCl < HBr < HI

Substituţia cu halogen se face mai uşor în ordinea: alcool primar < secundar < terţiar

Reacţiile alcoolilor cu HX şi PX_5 constituie metode de obţinere a compuşilor halogenaţi.

Reacţia Lucas are loc cu viteze diferite, în funcţie de structura alcoolului, putând fi astfel utilizată pentru identificarea alcoolilor.

➢ **Grupa – OH din alcooli se substituie** cu atomi de halogeni în prezenţa agenţilor de halogenare:

– Alcoolii se transformă în compuşi halogenaţi prin încălzire cu **hidracizi,** HX (X = Cl, Br, I), de obicei, în prezenţa catalizatorului $ZnCl_2$, (când hidracidul este HCl, întrucât este mai puţin reactiv – reacţia Lucas); aceasta este o **reacţie de identificare a alcoolilor.**

$$R-OH+HX \rightarrow R-X+H_2O$$

$$\underset{\text{2-propanol}}{CH_3-\overset{\overset{OH}{|}}{CH}-CH_3}+HCl \xrightarrow{ZnCl_2} \underset{\text{2-cloropropan}}{CH_3-\overset{\overset{Cl}{|}}{CH}-CH_3}+HCl$$

– În locul hidracizilor se pot folosi halogenurile de fosfor (sau halogeni în prezenţa fosforului roşu). Dacă se folosesc pentahalogenuri de fosfor reacţiile sunt:

$$R-OH+PX_5 \rightarrow R-X+\underset{\text{oxitrihalogenură de fosfor}}{POX_3}+HX,\quad X=Cl, Br, I$$

$$\underset{\substack{\text{2-metil-2-propanol}\\ \text{(alcool \textit{terţ}butilic)}}}{CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-OH}+PCl_5 \rightarrow \underset{\substack{\text{2-metil-2-cloropropan}\\ \text{(clorură de \textit{terţ}butil)}}}{CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-Cl}+\underset{\text{oxitriclorură de fosfor}}{POCl_3}+HCl$$

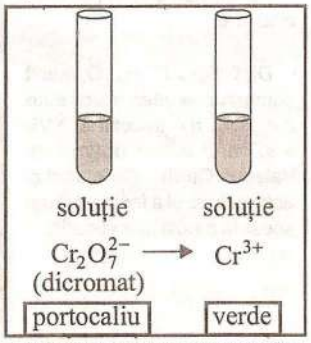
C. Reacţii de oxidare ale alcoolilor

Deşi alcoolii ard în aer cu flacără clară, costul producţiei limitează utilizarea acestora drept combustibil. Etanolul este folosit în câteva ţări ca aditiv pentru petrol.

Oxidarea controlată a alcoolilor este utilă pentru:
- sinteza unor compuşi organici;
- a putea distinge între alcooli primari, secundari şi terţari.

Reacţiile de oxidare ale alcoolilor decurg cu formarea unor compuşi diferiţi în funcţie de:
- structura alcoolului (primar, secundar, terţiar);
- condiţii de reacţie:
  - agenţi oxidanţi
  - aer, condiţii catalitice (metale, temperatură)

Aminteşte-ţi!
Aceiaşi agenţi oxidanţi au fost folosiţi şi la oxidarea hidrocarburilor nesaturate (alchene, alcadiene)



Modificările de culoare care au loc în sistemul oxidant $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$.

1. Agenţii oxidanţi folosiţi la oxidarea alcoolilor sunt:
- soluţia de dicromat de potasiu în mediu acid ($K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$), cunoscută sub numele de reactiv Jones;
- soluţia de permanganat de potasiu în mediu acid ($KMnO_4/H_2SO_4$).

Modificările de culoare care au loc la utilizarea agenţilor oxidanţi în reacţiile de oxidare a alcoolilor sunt:

$$\begin{cases} \underset{\text{portocaliu}}{Cr_2O_7^{2-}(aq)}+14H^+(aq)+6e^- \rightarrow \underset{\text{verde}}{2Cr^{3+}(aq)}+7H_2O(l) \\ \underset{\text{violet}}{MnO_4^-(aq)}+8H^+(aq)+5e^- \rightarrow \underset{\text{incolor}}{Mn^{2+}(aq)}+4H_2O(l) \end{cases}$$

• În prezenţa soluţiei acidulate de $K_2Cr_2O_7$ au loc următoarele transformări, în funcţie de tipul alcoolului:

$$\text{a) } \underset{\text{alcool primar}}{R-CH_2-OH} \rightarrow \underset{\text{aldehidă}}{R-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix}} \xrightarrow[\text{reactiv Jones}]{\text{exces}} \underset{\text{acid carboxilic}}{R-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix}}$$

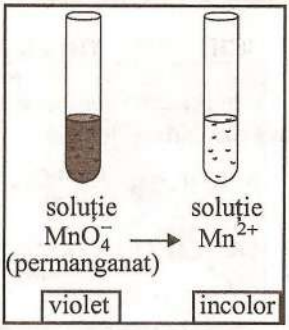
b) $R-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-R' \longrightarrow \underset{R'}{\overset{R}{\diagdown}}C=O$

alcool secundar — cetonă

c) $R-\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{R}{|}}{C}}-R' \longrightarrow$ nu reacționează

alcool terțiar

De exemplu, oxidarea 1-butanolului în prezența soluției de $K_2Cr_2O_7$ duce la formarea butanalului și a acidului butanoic:



Modificările de culoare care au loc în sistemul oxidant MnO_4^-/Mn^{2+}.

$$\underset{\text{1-butanol}}{CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH} \rightarrow \underset{\text{butanal}}{CH_3-CH_2-CH_2-C\overset{O}{\diagdown H}} \rightarrow \underset{\text{acid butanoic (butiric)}}{CH_3-CH_2-CH_2-C\overset{O}{\diagdown OH}}$$

iar la oxidarea 2-butanolului în aceleași condiții rezultă butanona:

$$\underset{\underset{\text{2-butanol}}{\underset{OH}{|}}}{CH_3-\underset{}{CH}-CH_2-CH_3} \rightarrow \underset{\text{butanona}}{CH_3-CH_2-C\overset{O}{\diagdown CH_3}}$$

Cetonele sunt rezistente la oxidarea în aceste condiții (tabelul 3. 16).

ACTIVITATE INDIVIDUALĂ 9

Stabilește coeficienții ecuației reacției care are loc la oxidarea unui alcool primar și secundar cu soluție acidă de $K_2Cr_2O_7$, precizând oxidantul și reducătorul.

1) $aR-CH_2OH + bK_2Cr_2O_7 + cH_2SO_4 \rightarrow aR-CH=O + bK_2SO_4 + bCr_2(SO_4)_3 + dH_2O$

2) $xR-CH(OH)-R' + yK_2Cr_2O_7 + zH_2SO_4 \rightarrow xR-C\overset{O}{\diagdown R'} + yK_2SO_4 + yCr_2(SO_4)_3 + tH_2O$

R: 1) $a=3, b=1, c=4, d=7$, oxidant: $K_2Cr_2O_7$; reducător: $R-CH_2-OH$

2) $x=3, y=1, z=4, t=7$, oxidant: $K_2Cr_2O_7$; reducător: $R-CH(OH)-R'$.

ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

Oxidarea etanolului cu soluție acidulată de dicromat de potasiu

– Prepară într-o eprubetă un amestec oxidant amestecând aprox. 3mL soluție diluată de dicromat de potasiu (5%) cu un volum aprox. egal de acid sulfuric diluat (20%).

– Adaugă în eprubeta cu amestec oxidant aprox. 2mL etanol.

– Încălzește ușor eprubeta, urmărind cu atenție modificările care apar (miros, culoare). Ce observi? Notează datele în tabelul activității experimentale.

Prin oxidarea etanolului cu soluția acidă de dicromat de potasiu, apare mirosul de mere verzi, caracteristic etanalului (acetaldehidei), iar culoarea portocalie a soluției inițiale se schimbă în verde. Această reacție este utilizată ca **test de alcoolemie pentru conducătorii auto** (fig. 3).

Ecuația reacției este:

Fig. 3. Fiole utilizate pentru testul de alcoolemie

$R-CH_2-OH$ alcool primar	$R-C\overset{O}{\diagdown H}$ aldehidă	$R-C\overset{O}{\diagdown OH}$ acid
$R-\underset{\underset{OH}{\|}}{CH}-R'$ alcool secundar	$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R'$ cetonă	——
$R-\underset{\underset{OH}{\|}}{\overset{\overset{R'}{\|}}{C}}-R''$ alcool terțiar	——	——

Tabelul 3.16. Oxidarea alcoolilor în prezența soluției acidulate de dicromat de potasiu

$$3CH_3-CH_2-OH+\underset{\text{portocaliu}}{K_2Cr_2O_7}+4H_2SO_4 \rightarrow 3CH_3-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-H+K_2SO_4+\underset{\text{verde}}{Cr_2(SO_4)_3}+7H_2O$$

• În prezenţa soluţiei acidulate de permanganat de potasiu, alcoolii primari se transformă în acizi carboxilici:

$$R-CH_2OH \xrightarrow[H_2SO_4]{KMnO_4} R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OH+H_2O$$

$$5R-CH_2OH+\underset{\text{violet}}{4KMnO_4}+6H_2SO_4 \rightarrow 5R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OH+2K_2SO_4+\underset{\text{incolor}}{4MnSO_4}+11H_2O$$

ACTIVITATE INDIVIDUALĂ 10

Scrie ecuaţia reacţiei de oxidare a 1-propanolului cu soluţie acidă de permanganat de potasiu, precizând oxidantul şi reducătorul.

R: $\underset{\text{reducător}}{5CH_3-CH_2-CH_2OH}+\underset{\substack{\text{oxidant}\\\text{violet}}}{4KMnO_4}+6H_2SO_4 \rightarrow 5\underset{\text{acid propanoic}}{CH_3-CH_2-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OH}+2K_2SO_4+\underset{\text{incolor}}{4MnSO_4}+11H_2O$

Oxidarea alcoolilor secundari şi terţari cu agenţi oxidanţi puternici are loc degradativ cu ruperea catenei şi formarea unui amestec de acizi carboxilici, CO_2 şi H_2O.

Oxidarea alcoolilor primari şi secundari se poate realiza şi în fază de vapori, în cataliză eterogenă folosind catalizatori de cupru metalic sau oxid de cupru; reacţia este o **dehidrogenare catalitică:**

Pentru deplasarea echilibrului spre dreapta este necesară utilizarea unui acceptor pentru hidrogenul degajat.

$$\underset{\text{alcool primar}}{R-CH_2-OH} \rightleftharpoons \underset{\text{aldehidă}}{R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-H}+H_2$$

$$\underset{\text{alcool secundar}}{R-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-R'} \rightleftharpoons \underset{\text{cetonă}}{\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!\diagdown\!\!C=O}+H_2$$

Deşi dehidrogenarea este un proces **endoterm**, în prezenţa aerului, procesul devine (în ansamblu) **exoterm** şi reactorul nu are astfel nevoie de căldură din exterior.

Reacţia prezintă interes practic deosebit; în procesele industriale se lucrează în prezenţa unor cantităţi controlate de aer, oxigenul având rol de acceptor pentru hidrogen, cu formare de apă, iar echilibrul este deplasat spre dreapta.

Astfel, se obţin industrial compuşi carbonilici importanţi (metanal, propanonă, butanonă):

$$\underset{\text{metanol}}{H_3C-OH} \rightarrow \underset{\substack{\text{metanal}\\\text{(formaldehidă)}}}{CH_2=O}+H_2$$

$$\underset{\substack{\underset{OH}{|}\\\text{2-propanol}}}{H_3C-\underset{}{CH}-CH_3} \longrightarrow \underset{\substack{\text{propanonă}\\\text{(acetonă)}}}{\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}\!\!\diagdown\!\!C=O}+H_2$$

$$\underset{\substack{\underset{OH}{|}\\\text{2-butanol}}}{H_3C-\underset{}{CH}-CH_2-CH_3} \longrightarrow \underset{\text{butanonă}}{\begin{matrix}H_3C-CH_2\\H_3C\end{matrix}\!\!\diagdown\!\!C=O}+H_2$$

Industrial, oxidarea catalitică poate avea loc şi în prezenţa catalizatorului de argint la 600°C:

$$R-CH_2-OH+1/2O_2 \xrightarrow[600^\circ C]{Ag} R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-H+H_2O$$

ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

Oxidarea etanolului în condiții catalitice

- Răsucește o sârmă de cupru în formă de spirală (fig. 4).
- Pune într-o eprubetă aprox. 3 mL etanol.
- Încălzește până la roșu sârma de cupru pregătită.
- Introdu repede sârma incandescentă în eprubeta cu etanol.

Ce observi? Notează în tabelul activității experimentale. Dacă ai urmărit cu atenție, ai simțit mirosul de mere verzi specific etanalului și ai sesizat modificarea culorii sârmei introduse de la negru la arămiu:

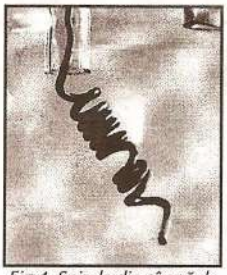


Fig.4. Spirala din sârmă de cupru

$$Cu + 1/2\,O_2 \longrightarrow \underset{\text{negru}}{CuO}$$

$$\underset{\text{etanol}}{CH_3-CH_2-OH} + \underset{\text{negru}}{CuO} \rightarrow \underset{\text{etanal (acetaldehidă)}}{CH_3-C(=O)H} + \underset{\text{roșu arămiu}}{Cu} + H_2O$$

Fermentația acetică (oțetirea vinului)

O reacție de oxidare importantă a soluțiilor diluate de etanol reprezintă fermentarea oxidativă a acestora în prezența bacteriilor *mycoderma aceti* care se găsesc în aer. Oxidarea este catalizată de o enzimă numită alcooloxidază prezentă în cultura de bacterii:

$$CH_3-CH_2-OH + O_2 \rightarrow \underset{\substack{\text{acid etanoic}\\\text{(acetic)}}}{H_3C-C(=O)OH} + H_2O$$

Astfel, prin fermentația vinului se obține **oțetul**, un condiment cu 3–6% acid acetic.

Arderea alcoolilor în aer are loc cu flacără luminoasă, albăstruie, fără fum, cu degajarea unei cantități mari de căldură:

$$CH_3-OH(l) + 3/2\,O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l) + Q$$

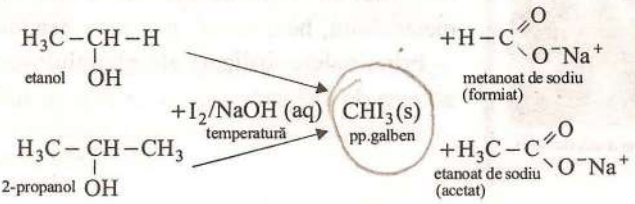
Metanolul are putere calorică ridicată (aprox. 7000kcal/kg), iar prin ardere formează produși nepoluanți (CO_2 și H_2O); fiind mai ieftin decât benzina, poate fi utilizat drept combustibil cu eficiență mare. Inconvenientul major îl constituie toxicitatea acestui alcool.

D. Reacții de identificare a alcoolilor

Sunt reacții prin care se pot distinge alcoolii de alți compuși organici; dintre acestea, mai importante sunt:

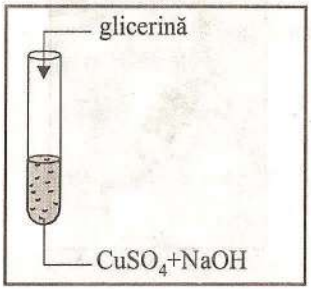
Reacțiile de oxidare ale alcoolilor în prezența agenților oxidanți, reacții care au loc cu modificarea culorii oxidanților (vezi reacții de oxidare); totodată, prin analiza chimică a produșilor de oxidare (aldehide, cetone sau acizi carboxilici), se poate diferenția între alcooli primari, secundari și terțiari.

Testul iodoformului reprezintă o cale simplă pentru identificarea alcoolilor de tipul $H_3C-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}(OH)$. Acest tip de alcooli reacționează cu iod (dizolvat în soluție de iodură de potasiu) și soluție de hidroxid de sodiu, formând un precipitat galben de triodometan, CHI_3.



OPȚIONAL

Identificarea glicerinei se poate realiza cu o soluţie bazică de sulfat de cupru, când apare o colorație albastru intens datorită formării gliceratului de cupru:



$$CuSO_4 + 2NaOH \rightarrow \underset{\text{pp. albastru}}{Cu(OH)_2}\downarrow + Na_2SO_4$$

$$\begin{array}{l} CH_2-OH \\ | \\ CH-OH \\ | \\ CH_2-OH \end{array} + Cu(OH)_2 \xrightarrow{-2H_2O} \begin{array}{l} CH_2-O^- \\ | \\ CH-O \\ | \\ CH_2-OH \end{array} \begin{array}{l} \\ \\ Cu^{2+} \\ \\ \\ \end{array}$$

glicerat de cupru
(albastru intens)

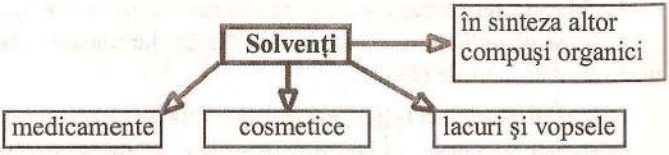
ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

Identificarea glicerinei cu sulfat bazic de cupru:

- Pune într-o eprubetă aprox. 2mL sulfat de cupru $CuSO_4$.
- Adaugă soluție NaOH pentru precipitarea ionilor Cu^{2+}.
- Introdu câteva picături de glicerină, agită eprubeta până la dispariția precipitatului. Ce observi? Precipitatul de $Cu(OH)_2$ se dizolvă în prezența glicerinei și apare colorația albastru intens.

3.2.5. Utilizările alcoolilor

Cantităţi importante de alcooli sunt frecvent folosite în industrie şi laboratoare ca **solvenţi**:



În cele ce urmează, vor fi prezentate cele mai importante utilizări ale unor alcooli frecvent întâlniți.

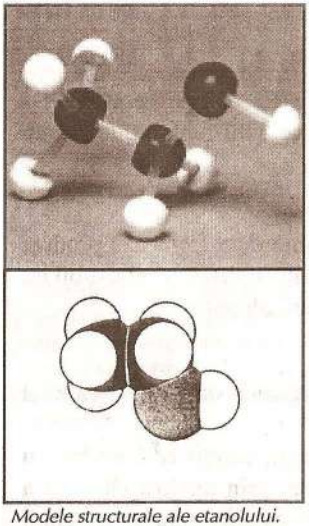
Etanolul (alcoolul etilic) se comercializează sub mai multe forme:

– *Spirtul rafinat (spirt alb)* este un amestec ce conţine aprox. 96% etanol şi 4% apă; se obţine prin distilarea soluţiilor apoase ce conţin etanol.

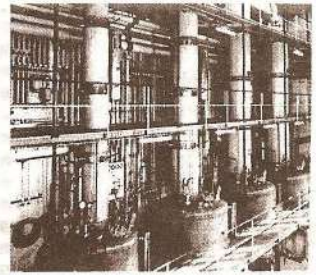
– *Alcoolul absolut,* care nu conţine mai mult de 0,5% apă şi se obţine prin înlăturarea apei prin reflux peste oxid de calciu.

– *Spirtul denaturat (alcool industrial)* ce conţine aprox. 95% alcool etilic, este scutit de taxele aplicate alcoolului destinat băuturilor alcoolice; denaturarea se realizează prin adăugarea metanolului, benzenului, piridinei, benzinei.

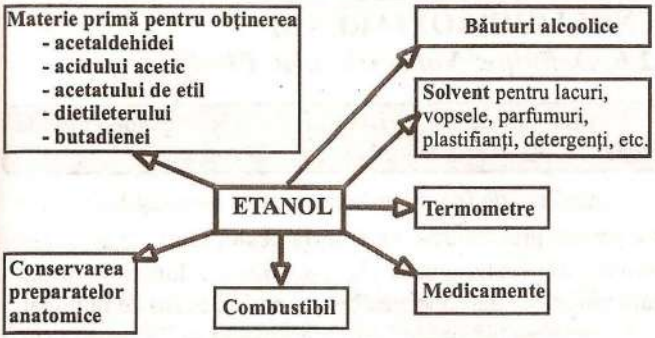
Principalele utilizări ale etanolului sunt sintetizate în schema de mai jos:



Modele structurale ale etanolului.



Instalaţia de obţinere a alcoolului etilic.



Metanolul (alcoolul metilic) este utilizat frecvent ca **solvent** pentru lacuri, vopsele, grăsimi; se folosește ca **materie primă** pentru obținerea unor compuși organici (formaldehidă, esteri, mase plastice, adezivi, coloranți). Datorită puterii calorice ridicate, metanolul este un combustibil valoros, fiind totodată mai ieftin decât benzina; este un combustibil eficient, și pentru faptul că prin ardere formează produși nepoluanți. Metanolul este foarte toxic pentru corpul uman, chiar în cantități mici, așa cum s-a menționat în paginile anterioare.

Ciclohexanolul ($C_6H_{11}OH$) este un lichid incolor uleios, cu miros de camfor, folosit ca solvent, iar în cantități mari, ca intermediar în obținerea fibrelor sintetice (nylon).

Dintre polioli, cei mai utilizați sunt:

• **1,2-Etandiolul (glicolul)** este un lichid incolor, vâscos, cu gust dulceag, toxic, utilizat ca antigel în radiatoarele automobilelor și pentru obținerea fibrelor sintetice de tip terom.

• **1,2,3-Propantriolul (glicerol, glicerină)** este un lichid cu gust dulce, incolor, inodor, vâscos, cu multiple utilizări practice:

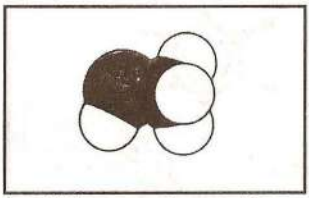
- în farmacie, excipient pentru unele preparate și pentru obținerea unor medicamente;
- în cosmetică, emolient al epidermei;
- conservant pentru siropuri, înlocuitor al zahărului pentru diabetici (edulcorant);
- agent de vâscozitate în suspensii și plastifiant;
- pentru prepararea unor apreturi textile și pentru înmuierea țesăturilor;
- anticongelant pentru radiatoarele automobilelor în timpul iernii;
- obținerea dinamitei (nitrat de glicerină, îmbibat cu diferite substanțe absorbante), exploziv folosit în mine etc.

• **Alcoolul polivinilic** $\left(-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-\right)_n$, obținut din poliacetatul de vinil, este un produs macromolecular solid de culoare albă, solubil în apă; se utilizează ca emulgator, la fabricarea unor filme rezistente mecanic, a unor fibre sintetice, ca adeziv, în industria hârtiei etc.

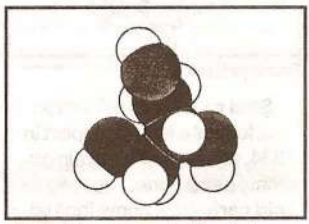
Știai că...?

... etanolul a fost utilizat în chirurgie în amestec cu opiul ca narcotic.

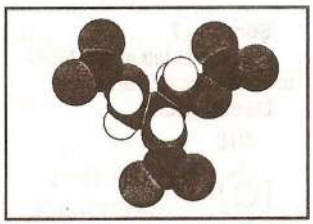
... arderea etanolului duce la aprox. 70% mai multă căldură/L decât combustia benzinei.



Modelul compact al metanolului.



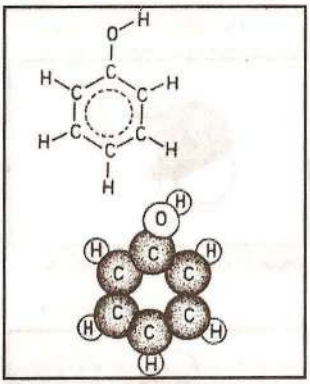
Modelul compact al glicerinei.



Modelul compact al nitroglicerinei.

Alcoolul polivinilic (PVA) este un adeziv de bază pentru lipirea lemnului

CONŢINUTURI
- ✓ Definiţie.
- ✓ Nomenclatură.
- ✓ Clasificare.
- ✓ Obţinerea fenolului.
- ✓ Proprietăţile fizice.
- ✓ Proprietăţile chimice.
  - reacţii ale grupei –OH;
  - reacţii de identificare;
  - reacţii ale nucleului aromatic;
- ✓ Utilizările fenolului.



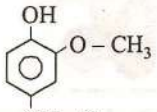
Structura fenolului.

Ştiai că...?

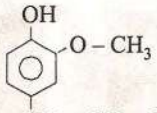
... fenolul a fost descoperit în 1834, când a fost izolat din gudronul de cărbune. A fost numit **acid carbolic** – nume încă utilizat uneori pentru fenolul lichid ce conţine 5% apă. Începând cu 1841 se numeşte **fenol.**

Ştiai că...?

... unii derivaţi ai fenolului îi utilizezi uneori ca arome? De exemplu:



vanilina



eugenolul – constituent principal al uleiului de cuişoare, prezent în scorţişoară.

timolul (3-metil-6-*izo*propilfenolul) se găseşte în uleiul de cimbru; scrie formula plană a timolului.

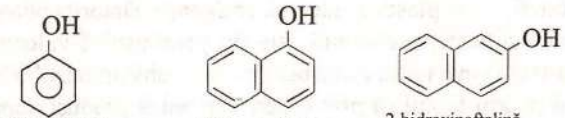
FENOLI (HIDROXIARENE)

3.2.6. *Definiţie. Nomenclatură. Clasificare.*

Fenolii** sunt compuşi hidroxilici la care grupa funcţională hidroxil (– OH) este legată de **nucleul aromatic.

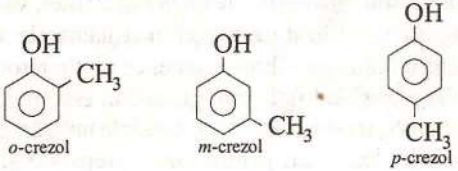
Denumirea de **fenoli** atribuită acestor compuşi hidroxilici s-a păstrat prin tradiţie; ca şi în radicalul fenil (C_6H_5), *fen* provine din limba greacă (*la phenain* = a lumina), cuvânt care aminteşte descoperirea benzenului în gazul de iluminat.

Denumirea hidroxiderivaţilor aromatici se formează prin:
- adăugarea prefixului **hidroxi-** la numele hidrocarburii, sau
- adăugarea sufixului **-ol** la rădăcina numelui hidrocarburii.



hidroxibenzen (fenol) | 1-hidroxinaftalină (α-naftol) | 2-hidroxinaftalină (β-naftol)

Numeroase hidroxiarene au denumiri comune. De exemplu:
- **hidroxitoluenii** se numesc **crezoli;**
- **hidroxixilenii** se numesc **xilenoli.**



o-crezol | *m*-crezol | *p*-crezol

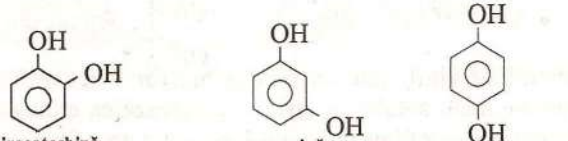
ACTIVITATE INDIVIDUALĂ 11

Scrie formulele plane şi denumirile xilenolilor ştiind că sunt şase structuri izomere.

Ca şi alcoolii, fenolii pot avea una sau mai multe grupe hidroxil.

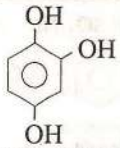
Fenoli → monohidroxilici (exemplele anterioare)
Fenoli → polihidroxilici

Cei mai mulţi fenoli polihidroxilici au nume comune intrate de mult în limbajul obişnuit.

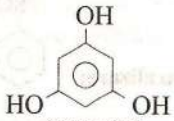


pirocatechină (1,2-dihidroxibenzen) | **rezorcină** (1,3-dihidroxibenzen) | **hidrochinona** (1,4-dihidroxibenzen)

pirogalol
(1,2,3-trihidroxibenzen)



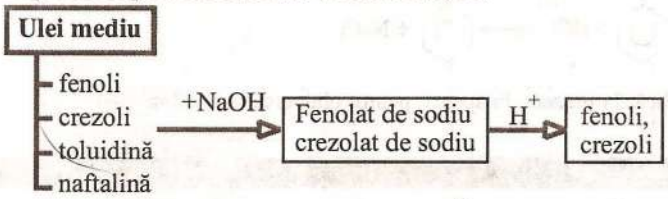
hidroxihidrochinonă
(1,2,4-trihidroxibenzen)



floroglucină
(1,3,5-trihidroxibenzen)

3.2.7. *Obținerea fenolului*

➢ Cantități importante de **fenoli, crezoli și xilenoli** se separă din gudroanele rezultate la **distilarea uscată a cărbunilor**. Fracțiunea de ulei mediu ce conține fenoli se tratează cu hidroxizi alcalini pentru separarea fenolilor de hidrocarburi.



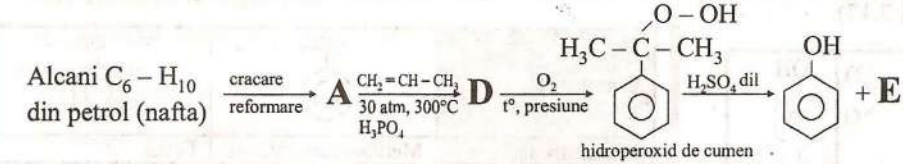
Amintește-ți!

➢ Una dintre metodele industriale cele mai utilizate pentru obținerea fenolului constă în autooxidarea izopropilbenzenului (cumenului) obținut prin alchilarea benzenului cu propenă (metoda petrochimică).

Numeroși **fenoli** se găsesc în **natură** în plante fiind adesea constituenții cărora li se datorează mirosul puternic al acestora.

ACTIVITATE INDIVIDUALĂ 12

Scrie formulele plane și denumirile substanțelor notate cu litere din succesiunea următoare:



R: A – benzen; D – *izo*propilbenzen (cumen); E – propanonă (acetonă)

Metoda autooxidării cumenului duce la formarea a doi compuși importanți pentru industria chimică: **fenol** și **acetonă**.

H – O – O – H
apă oxigenată
R – O – O – H
hidroperoxid

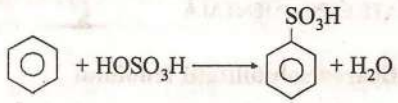
➢ **Topirea alcalină a sărurilor acizilor sulfonici** este una din cele mai vechi metode de obținere a fenolilor.

Sărurile de sodiu ale acizilor sulfonici aromatici dau prin încălzire în prezența hidroxizilor alcalini la 250°C – 300°C, fenoxizi, care prin acidulare formează **fenoli**.

Amintește-ți!

Acidul benzensulfonic se obține prin sulfonarea benzenului. Pornind de la benzen, succesiunea de reacții prin care se formează fenolul este următoarea:

• **sulfonare:**

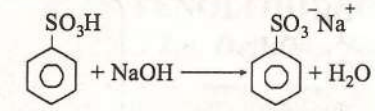


acid benzensulfonic

OPTIONAL

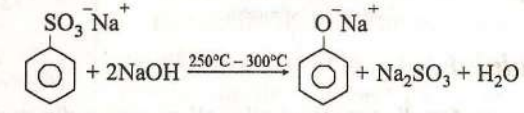
OPŢIONAL

• **neutralizare:**



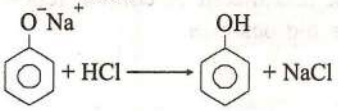
acid benzensulfonic — benzensulfonat de sodiu

• **topire alcalină:**



benzensulfonat de sodiu — fenoxid de sodiu

• **acidulare:**



Metoda se aplică, în prezent, în special pentru obţinerea **naftolilor.**

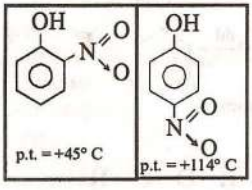
ACTIVITATE INDIVIDUALĂ 13

Scrie succesiunea ecuaţiilor reacţiilor prin care se obţin α şi β-naftol pornind de la naftalină. Denumeşte compuşii formaţi în etapele intermediare.

3.2.8. *Proprietăţile fizice ale fenolului*

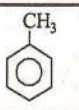
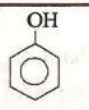
În general, fenolii sunt substanţe solide, cu puncte de topire scăzute. Fenolul este un solid incolor, cristalizat sub formă de ace, cu miros specific, pătrunzător. În contact cu aerul devine roşiatic din cauza oxidării.

Ca şi alcoolii, fenolii au punctele de fierbere şi de topire mai mari decât ale hidrocarburilor cu mase moleculare comparabile, datorită legăturilor de hidrogen dintre moleculele acestora (tabelul 3.17).



Denumeşte cele două substanţe. Cum explici diferenţa mare dintre valorile punctelor de topire?

orto-Nitrofenolul (şi în general *orto*-derivaţii fenolului) formează legături de hidrogen intramoleculare, spre deosebire de *para*-nitrofenol, la care legăturile de hidrogen sunt intermoleculare.

Compusul		
Denumirea	Metilbenzen (toluen)	Fenol
Masa moleculară	92	94
Punctul de topire	–95° C	+43° C
Punctul de fierbere	+110° C	+183° C
Interacţii intermoleculare	Forţe van der Waals	Legături de hidrogen

Tabelul 3.17. Constantele fizice ale toluenului şi fenolului

Deşi formează legături de hidrogen cu apa, fenolul este puţin solubil în apă la temperatura camerei, din cauza nucleului benzenic nepolar. Este solubil în solvenţi organici (alcooli şi eteri). În apă caldă (peste 65° C), fenolul este miscibil în orice proporţie.

ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

Verificarea solubilităţii fenolului

- Pune în două eprubete câteva cristale de fenol. Ce aspect au?

- Toarnă într-o eprubetă aprox. 2 mL apă, iar în cealaltă aprox. 2 mL etanol. Ce observi?
- Încălzeşte eprubeta în care se află cristalele de fenol şi apă. Ce se constată? Notează observaţiile în tabelul activităţii experimentale.

Acţiune fiziologică

Fenolul este **toxic** şi, în contact cu pielea, produce arsuri. În stare de vapori irită nasul, ochii, pielea.

ACTIVITATE INDIVIDUALĂ 14

Compară constantele fizice şi aciditatea fenolului şi ciclohexanolului, urmărind datele din tabelul de mai jos. Cum explici diferenţele dintre valori?

Compusul		
Denumirea	Fenol	Ciclohexanol
Punctul de topire	+43° C	25,5° C
Punctul de fierbere	+183° C	161° C
Solubilitatea în apă (g/100g apă), 20° C	9,3	3,6
pKa	9,89	18

R: Valorile punctelor de topire şi fierbere mai ridicate pentru fenol, solubilitatea mai mare în apă decât în cazul ciclohexanolului se datorează legăturilor de hidrogen mai puternice. Legătura O – H este mai puternic polarizată la fenoli decât la alcooli. Aciditatea fenolului este mai mare decât a alcoolului (pK_a), datorită influenţei nucleului aromatic.

3.2.9. *Proprietăţile chimice ale fenolului*

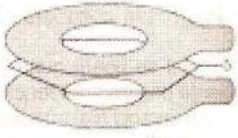
Fenolul prezintă atât proprietăţi ale grupei funcţionale – OH, cât şi ale nucleului aromatic.

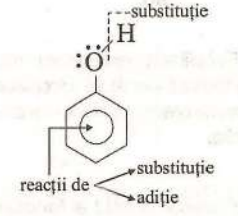
A. Reacţii ale grupei –OH

Grupa –**OH** din fenoli prezintă reacţii comune cu grupa – OH de la alcooli:

- aciditatea;
- reacţia de esterificare;
- reacţia de eterificare;
- reacţia de recunoaştere.

➢ **Aciditatea fenolilor** poate fi demonstrată prin reacţia fenolului cu sodiul şi cu hidroxidul de sodiu.





Principalele reacţii chimice ale fenolului

ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

Reacţia fenolului şi a apei cu sodiul

- Pregăteşte două eprubete prevăzute cu dop prin care trece un tub de sticlă efilat.
- Introdu într-una dintre acestea câteva cristale de fenol şi toarnă 2 mL etanol; în cealaltă eprubetă pune câţiva mL apă distilată.
- Cu ajutorul unei pensete scoate 2 bucăţele mici de sodiu din borcanul cu petrol, şi pune-le pe hârtia de filtru uscată.
- Introdu câte o bucăţică de sodiu în fiecare eprubetă şi astupă cu dopul prevăzut cu tub efilat. Ce observi? Aprinde gazul care se degajă.

Atenţie! La mânuirea sodiului, evită atingerea cu mâna sau contactul cu umezeala.

Atenţie! Manipulează cu grijă fenolul; este o substanţă toxică şi caustică.

- După terminarea reacţiei adaugă câte două picături de fenolftaleină în fiecare eprubetă. Observaţiile pe care le-ai sesizat sunt asemănătoare cu cele din tabelul 3.18.

Reactanţi	Observaţii
Apă şi sodiu	Bucăţica de sodiu se mişcă rapid la suprafaţa apei, iar degajarea de hidrogen este puternică; reacţia este exotermă. Prin adăugarea fenolftaleinei, apa-re o colorație roşu-carmin specifică mediului bazic.
Fenol şi sodiu	Sodiul se scufundă în fenol, reacţia este mai energică, degajarea de hidrogen este mai puternică decât în cazul anterior; reacţia este exotermă. În prezenţa fenolftaleinei apare coloraţia roşu-carmin specifică mediului bazic.

Tabelul 3.18. Observaţii în legătură cu reacţiile dintre fenol şi sodiu, respectiv apă şi sodiu

Aciditate
$C_6H_5OH > HOH > R–OH$
Bazicitate
$C_6H_5O^- < HO^- < R–O^-$

În cele două reacţii, apa şi fenolul se comportă ca acizi:

$$H-OH + Na \rightarrow \underset{\text{hidroxid de sodiu}}{Na^+OH^-} + 1/2H_2 \uparrow$$

$$C_6H_5-OH + Na \rightarrow \underset{\substack{\text{fenoxid de sodiu}\\(\text{fenolat})}}{C_6H_5O^-Na^+} + 1/2H_2 \uparrow$$

După modul în care decurg reacţiile, se poate trage concluzia că **fenolul este un acid mai tare decât apa.**

Activitate experimentală

– Pregăteşte trei eprubete, numerotează-le şi introdu în eprubeta (1) 2mL etanol, în (2) 2mL apă şi în (3) câteva cristale de fenol.

– În fiecare eprubetă toarnă aprox. 2–3mL soluţie NaOH (20%). Ce observi?

Păstrează eprubeta (3) pentru următoarea activitate experimentală.

Fenolul se poate pune în evidenţă prin tratarea fenoxidului cu un acid mai tare (ex. H_2SO_4 diluat).

Fenolii au caracterul acid mai accentuat decât al alcoolilor, datorită prezenţei nucleului aromatic.

Caracterul acid al fenolilor este mai slab decât al acizilor carboxilici (R–COOH).

Reactanţi	Observaţii
Etanol +NaOH	Nu se observă nici o reacţie
Apă +NaOH	Nu se observă nici o reacţie
Fenol +NaOH	Fenolul este mult mai solubil în NaOH decât în apă; are loc o creştere uşoară a temperaturii.

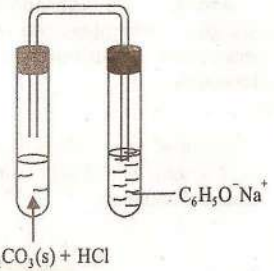
Observaţii în legătură cu comportarea apei, etanolului şi fenolului faţă de soluţia de hidroxid de sodiu

În eprubetele (1) şi (2) nu are loc nici o reacţie, dar în eprubeta (3) fenolul reacţionează cu hidroxidul de sodiu:

$$C_6H_5-OH + NaOH \rightarrow \underset{\text{fenoxid de sodiu}}{C_6H_5O^-Na^+} + H_2O$$

Deoarece fenolul reacţionează şi cu hidroxidul de sodiu, caracterul acid al fenolilor este mai accentuat decât al alcoolilor (K_a fenol=10^{-10}; $pK_a = 10$).

Fenoxizii (fenolaţii) sunt compuşi ionizaţi, solubili în apă. Fenolii sunt deplasaţi din sărurile lor (fenoxizi) de acizi mai tari decât ei.



Activitate experimentală

- Pregăteşte o eprubetă cu dop prevăzut cu un tub îndoit în formă de U.

- Introdu în această eprubetă carbonat de sodiu, Na_2CO_3 solid şi 2mL soluţie acid clorhidric, HCl.

- Astupă repede cu dopul prevăzut cu tub al cărui capăt se introduce în eprubeta (3) din experimentul anterior (fenol dizolvat în NaOH). Ce observi? Soluția se tulbură și se formează un strat uleios cu miros specific fenolului. Notează observațiile în tabelul activității experimentale.

Ecuațiile reacțiilor care au avut loc sunt:

$$Na_2CO_3(s) + 2HCl(aq) \rightarrow 2NaCl(aq) + CO_2(g) + H_2O(l)$$

$$C_6H_5O^-Na^+ + CO_2 + H_2O \rightarrow C_6H_5OH + NaHCO_3$$

Reacția a fost posibilă pentru că acidul carbonic, H_2CO_3, este un acid mai tare decât fenolul.

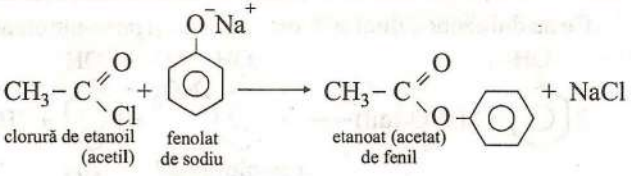
Aciditatea
$H_2CO_3 > C_6H_5OH$

Acidul carbonic, H_2CO_3 fiind un acid slab, în soluție apoasă se află în echilibru cu anhidrida carbonică:

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$$

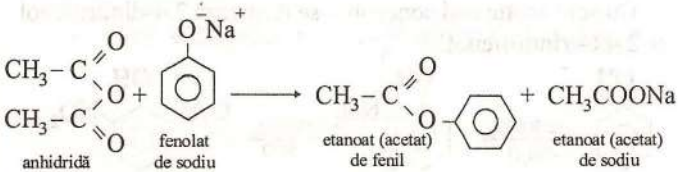
➢ **Reacția de esterificare** are loc prin tratarea fenolilor cu derivați funcționali ai acizilor carboxilici în mediu bazic:

- cu cloruri acide



clorură de etanoil (acetil) | fenolat de sodiu | etanoat (acetat) de fenil

- anhidride acide



anhidridă acetică | fenolat de sodiu | etanoat (acetat) de fenil | etanoat (acetat) de sodiu

Deoarece esterificarea și eterificarea au loc în mediul bazic, fenolul reacționează sub formă de **fenolat** (fenoxid).

Fenolii **nu** formează esteri direct prin reacția lor cu acizi carboxilici.

➢ **Reacția de eterificare** are loc prin tratarea fenoxizilor cu compuși halogenați (sinteza Williamson)

$$\underset{\text{fenoxid de sodiu}}{C_6H_5O^-Na^+} + \underset{\text{iodometan}}{CH_3I} \rightarrow \underset{\substack{\text{fenilmetileter}\\(\text{metoxibenzen})\\\text{anisol}}}{C_6H_5-O-CH_3} + NaI$$

Eterul metilic al fenolului (anisolul) și eterul etilic al acestuia (fenetolul) sunt utilizați ca solvenți în sinteza unor medicamente și coloranți.

➢ **Reacția de identificare a fenolilor** cu soluția de clorură de fier (III) are loc cu formarea unor compuși ce au **culori diferite,** în funcție de structura fenolului.

ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

- Pune într-o eprubetă câteva cristale de fenol.
- Toarnă aprox. 2mL etanol pentru dizolvarea fenolului.
- Introdu 1–2picături soluție $FeCl_3$ de concentrație 0,5%. Ce observi?

Colorația **violetă** care apare este specifică fenolului.

- Poți încerca același experiment utilizând și alți fenoli: crezoli, α-naftol, β-naftol, hidrochinonă, pirogalol.

Notează observațiile (tabelul 3.19).

Fenolul	Culoarea în prezența soluției $FeCl_3$
Fenol	violet
Crezoli	albastru
Pirogalol	albastru
Pirocatechină	verde
Hidrochinonă	albastru
α-Naftol	violet intens
β-Naftol	verde

Tabel 3.19. Culorile soluțiilor ce conțin fenoli în prezența soluției $FeCl_3$

EXTINDERE

EXTINDERE

Aminteşte-ţi!
- Proprietatea caracteristică nucleului benzenic este **reacţia de substituţie.**
- Grupa –OH este substituent de ordinul I.
- Principalele substituţii la nucleul aromatic:
  - halogenare;
  - nitrare;
  - sulfonare;
  - alchilare;
  - acilare.

Nitrofenolii au caracter acid mai pronunţat decât fenolii, datorită prezenţei grupei $-NO_2$ (nitro).

Acidul picric este un acid organic tare ($pK_a = 0,25$) comparativ cu ceilalţi fenoli şi mai tare decât acizii carboxilici.

Reacţia de bromurare serveşte la dozarea cantitativă a fenolului.

B. Proprietăţile fenolului determinate de nucleul aromatic

Fenolul participă la reacţiile specifice nucleului benzenic:
- reacţii de substituţie;
- reacţii de adiţie.

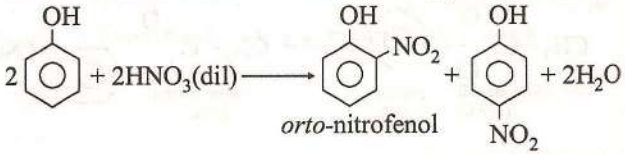
➢ ***Reacţia de substituţie*** la nucleul fenolului are loc mai uşor (cu viteză mai mare şi în condiţii mai puţin energice) decât la benzen. Grupa – OH **activează nucleul aromatic** şi noul substituent va fi orientat în **orto** şi **para.**

Reacţiile de substituţie mai importante la nucleul fenolic sunt:

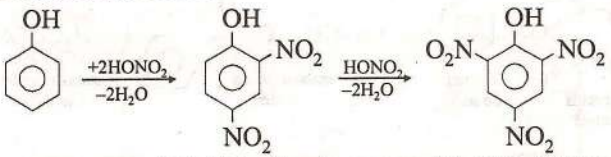
• *Reacţia de nitrare* – introducerea grupei – NO_2 (nitro)

Spre deosebire de benzen, care se nitrează numai în prezenţa amestecului nitrant (H_2SO_4+HNO_3), fenolul se nitrează şi cu HNO_3 diluat. Produşii sunt diferiţi, în funcţie de concentraţia acidului.

Cu acidul azotic **diluat** se formează *orto-* şi *para*-nitrofenol.



Cu acid azotic mai concentrat se formează 2,4-dinitrofenol şi 2,4,6-trinitrofenol.

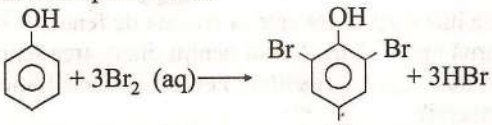


• *Reacţia de halogenare* are loc în prezenţa clorului şi bromului.

ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

- Dizolvă într-o eprubetă câteva cristale de fenol în etanol.
- Adaugă apă de brom în picături, până apare un precipitat alb. Ce se întâmplă dacă se continuă adăugarea apei de brom? Notează observaţiile.

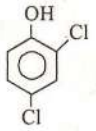
– **Bromurarea** fenolului are loc mai uşor decât la benzen, prin tratare cu apă de brom.



2,4,6-tribromofenol
(precipitat alb)

ACTIVITATE INDIVIDUALĂ 16

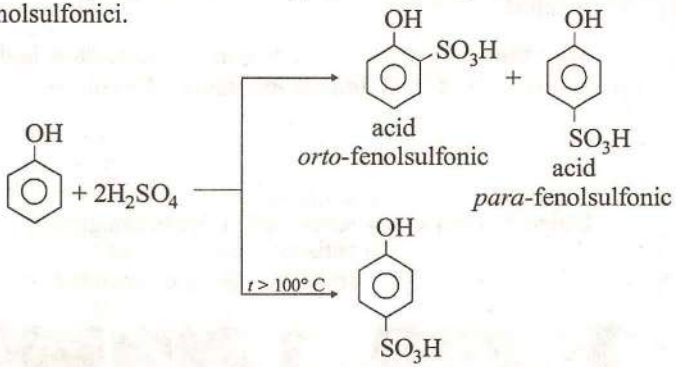
– **Clorurarea** fenolului poate avea loc cu Cl_2 dizolvat în cloroform ($CHCl_3$); se formează intermediar produşi mono- şi diclorurați. Scrie ecuațiile reacțiilor chimice şi denumirile compuşilor mono-, di- şi triclorurați rezultați de la fenol.



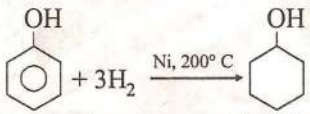
2,4- diclorofenol (insecticid)

• *Sulfonarea fenolului* – introducerea grupei sulfonice $-SO_3H$

La tratarea alcoolilor cu acid sulfuric au loc reacții de deshidratare inter- şi intramoleculară, cu formare de eteri şi alchene. În cazul fenolului, acesta reacționează cu acidul sulfuric concentrat, având loc o reacție de substituție la nucleul aromatic cu obținerea acizilor fenolsulfonici.



➢ ***Adiția hidrogenului la fenol*** are loc cu formarea ciclohexanolului:



ciclohexanol

Această reacție este importantă întrucât ciclohexanolul este utilizat pentru obținerea **nylonului.**

Pe lângă reacțiile prezentate anterior, fenolul participă şi la alte procese chimice importante ca:

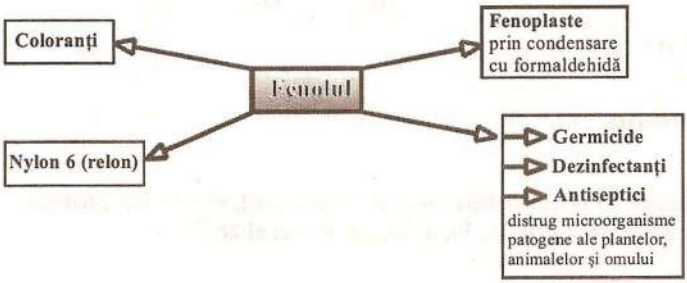
- obținerea **fenoplastelor** prin reacția cu formaldehida;
- obținerea **coloranților** prin cuplare cu săruri de diazoniu.

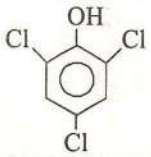
Ştiai că...?

... o soluție diluată de fenol are proprietăți puternic antiseptice. Această soluție a fost utilizată pentru prima dată de Lister (1867), un faimos chirurg, în timpul operației şi postoperatoriu pentru a împiedica dezvoltarea bacteriilor. Această soluție prezintă dezavantajul că are tendința de a arde pielea. De fapt, noi ştim că fenolul este caustic.

3.2.10. *Utilizările fenolilor*

Fenolii şi derivații lui sunt folosiți atât pentru obținerea unor produşi cu utilitate practică directă, cât şi în sinteza altor substanțe organice. Principalele utilizări ale fenolului sunt:





2,4,6-triclorofenol (TCP) se foloseşte ca antiseptic.

Crezolii ⟶ acţiune bactericidă mai puternică decât fenolul şi de aceea se folosesc ca antiseptici, în special sub forma unei emulsii cu o soluţie de săpun în apă (creolina).

Naftolii ⟶ α şi β sunt utilizaţi ca intermediari în sinteza coloranţilor.

Pirogalolul ⟶ este folosit la dozarea volumetrică a oxigenului şi ca revelator fotografic.

Pirocatechina ⟶ sinteza unor medicamente (adrenalină).

Rezorcina ⟶ se foloseşte pentru obţinerea acidului *p*-aminosalicilic (PAS), utilizat în terapia tuberculozei.

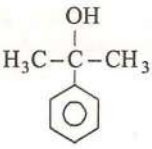
Hidrochinona ⟶ antioxidant
⟶ revelator în tehnica fotografică
⟶ antiseptic şi conservant (dermatologie şi cosmetică)

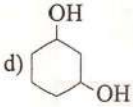
Hidrochinona şi pirogalolul sunt utilizate în tehnica fotografică, având caracter reducător (negativul şi fotografia unui jucător de baschet).

Soluţiile activtăţilor individuale

Activtatea individuală 2

2) a) $H_3C-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2-CH_2-CH_3$; b) $H_3C-CH_2-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH_2}$;

c) 

d) 

3) a) 1-pentanol; b) 3-fenil-1-butanol; c) 1-metilciclohexanol; d) 2,3-butandiol; e) 3-bromo-2-butanol.
4) a) 2a, 2b, 2d, 3a, 3c, 3d, 3e; b) 2c, 3b; c) 2b, 3a, 3b; d) 2a, 2d, 3d, 3e; e) 2c, 3c.

Activtatea individuală 3

a) CH_3-CH_2-OH, etanol; b) $H_3C-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3$, 2-propanol; c) $\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH_2}}-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH_2}}$, etandiol

d) $CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH_2}}$, 1,2-propandiol; e) CH_3-OH, metanol; f) $H_3C-CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3$, 2-butanol; g) $\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH_2}}-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3$, 1,2-propandiol.

Activtatea individuală 5

1) Alcoolii saturați formează o serie omoloagă cu formula generală $C_nH_{2n+2}O$.

2) a) Din graficul ce reprezintă variația punctelor de fierbere în funcție de numărul atomilor de carbon se observă că punctele de fierbere cresc cu numărul atomilor de carbon. Explicația acestei variații constă în faptul că odată cu mărirea catenei, forțele van der Waals sunt mai puternice.

b) Asemănător altor clase de compuși care formează serii omoloage, ΔH_c^0 crește regulat cu numărul atomilor de carbon.

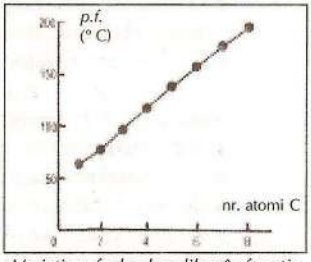
3) Punctele de fierbere scad în ordinea:

1-butanol > 2-metilpropanol > 2-butanol > 2-metil-2-propanol.

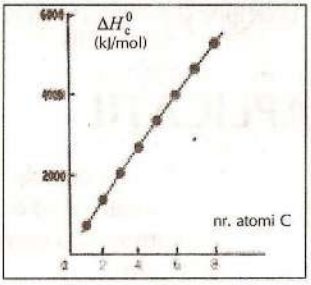
Această tendință „tipică" – ramificația produce scăderea punctelor de fierbere – se datorează unor forțe van der Waals mai slabe pentru moleculele cu catene ramificate.

4) Alcoolii au punctele de fierbere mai mari decât ale alcanilor cu mase moleculare similare și cu același număr de atomi de carbon, deoarece, în afara forțelor van der Waals întâlnite la alcani, moleculele alcoolilor se atrag și prin legături de hidrogen.

5) Punctele de fierbere ale alcoolilor sunt mai mari decât ale compușilor halogenați cu același număr de atomi de carbon datorită legăturilor de hidrogen, care sunt absente în cazul compușilor halogenați.



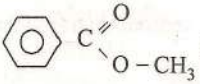
Variația p.f. ale alcoolilor, în funcție de numărul atomilor de carbon.



Variația ΔH_c^0 ale alcoolilor, în funcție de numărul atomilor de carbon.

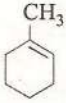
Activtatea individuală 7

a) $H-\underset{\displaystyle O-CH_2-CH_3}{\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}}$ metanoat de etil; b) $CH_3-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle O-CH_3}{\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}}$ butanoat de metil;

c)  benzoat de metil; d) $CH_3-\underset{\displaystyle O-CH_2-}{\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}}$ etanoat de benzil.

Activtatea individuală 8

a) $H_3C-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}-CH_2-CH_3$ 2,3-dimetil-2-pentenă; b) feniletenă (stiren);

*c) $H_2C=CH-CH=CH_2$ butadienă; *d)  1-metilciclohexenă.

EVALUARE Compuşi hidroxilici

După parcurgerea noţiunilor referitoare la compuşii hidroxilici, trebuie să ai competenţele necesare pentru rezolvarea testului de evaluare şi pentru utilizarea cunoştinţelor acumulate; în acest scop, învaţă conţinuturile esenţiale precizate la începutul temei, astfel încât:

- să denumeşti corect compuşii hidroxilici;
- să scrii formulele plane ale unor compuşi hidroxilici cunoscând denumirile acestora;
- să clasifici compuşii hidroxilici pe baza criteriilor cunoscute;
- să scrii ecuaţiile reacţiilor prin care se obţin compuşi hidroxilici pe baza cunoştinţelor dobândite anterior la hidrocarburi şi compuşi halogenaţi;
- să explici proprietăţile fizice ale compuşilor hidroxilici;
- să scrii ecuaţiile reacţiilor care ilustrează proprietăţile chimice ale compuşilor hidroxilici.;
- să compari reacţiile chimice ale alcoolilor cu cele ale fenolului (aciditatea, esterificarea, eterificarea);
- să enumeri principalele utilizări ale compuşilor hidroxilici studiaţi;
- să efectuezi activităţile experimentale indicate;
- să notezi în tabel observaţiile deduse din experimente;
- să interpretezi observaţiile notate în tabelul activităţilor experimentale;
- să rezolvi exerciţiile şi problemele propuse.

Pentru consolidarea cunoştinţelor şi formarea competenţelor, înaintea testului de evaluare rezolvă exerciţiile şi problemele propuse.

APLICAŢII

1. a) Scrie formulele plane şi denumirile celor 8 alcooli cu formula moleculară $C_5H_{12}O$.
b) Precizează care dintre alcoolii găsiţi la punctul a) sunt primari, secundari şi terţiari.
c) Pentru aceeaşi formulă moleculară, scrie formulele şi denumirile eterilor corespunzători (6 eteri).

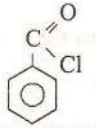
2. Scrie ecuaţiile reacţiilor prin care se obţin următorii compuşi hidroxilici, precizând reactanţii şi condiţiile de reacţie:
a) 2-butanol din 1-butenă; b) 2-propanol din 1-cloropropan; c) fenol din benzen şi propenă.

3. Scrie formulele plane şi denumirile pentru:
a) dioliii cu formula moleculară $C_4H_{10}O_2$ (6 izomeri);
b) compuşii aromatici cu formula moleculară C_7H_8O (3 fenoli, un alcool, un eter).

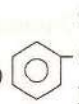
4. Indică formulele şi denumirile compuşilor organici rezultaţi în următoarele transformări:

a) metoxid de sodiu $\xrightarrow[\text{temp. camerei}]{H_2SO_4,\text{dil}}$ b) 2-butanol $\xrightarrow[170^\circ C]{H_2SO_4,\text{conc.}}$

c) metanol (exces) $\xrightarrow[140^\circ C]{H_2SO_4,\text{conc.}}$ d) 1-propanol $\xrightarrow{KMnO_4/H_2SO_4}$

e)  $\xrightarrow[\text{temp.}]{CH_3OH}$

clorură de benzoil

f)  $\xrightarrow{K_2Cr_2O_7,H_2SO_4}$

1-feniletanol

5. Indică reactanţii şi condiţiile de reacţie necesare următoarelor transformări:

a) $H_2C=CH_2 \longrightarrow CH_3-C\overset{O}{\underset{OH}{}}$; b) $CH_3-CH_2-OH \longrightarrow CH_3-CH_2-C\overset{O}{\underset{OH}{}}$

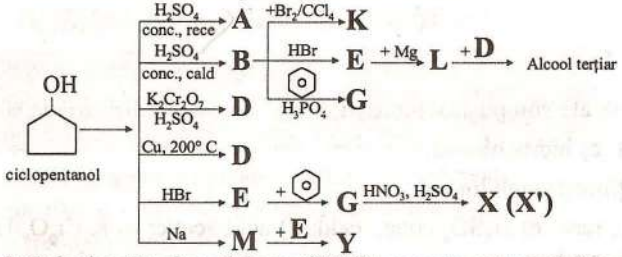
c) $H_3C-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3 \longrightarrow \underset{Br}{\underset{|}{CH_2}}-CH_2-CH_3$; d) $H_3C-HC=CH_2 \longrightarrow CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$

e) $(CH_3)_2CH-CH_2OH \longrightarrow (CH_3)_2CH-CH=O$

*6. Precizează cum se pot identifica dintr-un amestec:

a) 1-butanol, 2-butanol şi 2-metil-2-propanol. b) fenol şi alcool benzilic.

*7. Completează schemele următoarelor reacţii chimice, indicând formulele plane şi denumirile substanţelor notate cu litere:



8. Calculează volumul de aer (20%) necesar pentru arderea a 195g amestec echimolecular de metanol şi etanol.

9. Etandiolul, utilizat ca antigel, se obţine prin oxidarea etenei cu aer şi hidroliza epoxidului obţinut. Se consideră randamentul global de obţinere a diolului 85%. Calculează volumul etenei necesare la 200° C şi 10atm, dacă s-au obţinut 6,2 kg glicol de puritate 90%.

10. Cantităţi mari de fenol se fabrică industrial prin oxidarea *izo*propilbenzenului (cumen). Considerând că se utilizează 2t cumen de puritate 85%, calculează:

a) masa de fenol de puritate 80% rezultată, dacă randamentul oxidării este 75%, iar cel al descompunerii hidroperoxidului este 60%;

b) volumul de aer (20% O_2) necesar.

*11. Calculează volumul soluţiei de $K_2Cr_2O_7$ 2N necesar oxidării în mediu acid a 402 g amestec echimolecular de 1-butanol şi 2-propanol.

12. Prin clorurarea fenolului se obţine insecticidul 2,4-diclorofenol. Calculează:
a) cantitatea de insecticid (kg) obţinută din 500 kg fenol de puritate 94%;
b) volumul de clor utilizat, în condiţii normale.

13. Se supun fermentaţiei alcoolice 1000 kg must cu un conţinut de 18% glucoză. Calculează concentraţia în alcool etilic a vinului obţinut, dacă se transformă 80% din glucoză .

14. Un alcool monohidroxilic saturat conţine 21,62% oxigen. Determină formulele şi denumirile alcoolilor izomeri care formează la oxidare cu $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$ aldehide.

15. Un amestec de etanol şi fenol cu masa de 37,6 g reacţionează cu 13,8 g sodiu. Calculează volumul de soluţie NaOH 2M care reacţionează cu amestecul dat.

16. Se deshidratează la cald un amestec de 16,6g etanol şi 2-propanol, utilizând 20 g soluţie acid sulfuric, 98%. După îndepărtarea alchenelor, soluţia de acid sulfuric are concentraţia 77,16%. Calculează raportul molar iniţial etanol : 2-propanol.

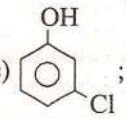
17. Un triol A prin încălzire cu acid sulfuric concentrat formează compusul B. Ştiind că raportul de masă în substanţa A este C : H : O = 9 : 2 : 12, determină:

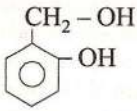
a) structura triolului A;

b) cantitatea de triol necesară obţinerii a 112 g substanţă B, cu un randament de 80%.

TEST DE EVALUARE

1. Denumeşte compuşii hidroxilici reprezentaţi prin următoarele formule plane:

a) $H_3C-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_2-OH$; b) $\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH_2}}-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH_2}}$; c) 

d) 

2. Scrie formulele plane ale compuşilor hidroxilici ale căror denumiri uzuale sunt:

a) glicerol; b) *p*-crezol; c) hidrochinonă.

3. Scrie ecuaţiile reacţiilor etanolului cu:

a) Na; b) H_2SO_4 conc., rece; c) H_2SO_4 conc., cald; d) acid acetic; e) $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$. Denumeşte produşi rezultaţi.

4. Compară, utilizând reacţiile chimice corespunzătoare:

a) aciditatea alcoolilor şi fenolului;

*b) esterificarea alcoolilor şi fenolului.

5. Stabileşte asocierile corespunzătoare dintre cifrele coloanei I şi literele coloanei II.

I	II
1) metanol	a) este caustic
2) alcool *terţ*-butilic	b) se utilizează pentru obţinerea dinamitei
3) glicerol	c) se foloseşte ca antigel
4) fenol	d) este compus macromolecular
5) etanol	e) prin deshidratare formează izobutenă
6) alcool polivinilic	f) se utilizează pentru obţinerea fenoplastelor
7) etandiol	g) este prezent în băuturile alcoolice
	h) este un bun combustibil, având putere calorică ridicată

6. O substanţă organică are raportul de masă C : H : O = 24 : 5 : 8.

a) Determină formula moleculară a substanţei, dacă 3,7 g din acest compus, ocupă în stare de vapori (c.n.) 1120 mL;

b) Care dintre alcoolii izomeri are punctul de fierbere cel mai scăzut?

c) Scrie formulele şi denumirile izomerilor formulei moleculare găsite care nu formează legături de hidrogen cu apa.

*7. Prin nitrarea totală a fenolului se obţine 2,4,6-trinitrofenol, cunoscut sub numele de acid picric, substanţă solidă de culoare galbenă, utilizată ca exploziv şi pentru identificarea hidrocarburilor aromatice. Calculează:

a) cantitatea de acid picric (kg, kmoli) care se obţine din 9,4 t fenol de puritate 90%, la un randament al reacţiei de 80%;

b) masa soluţiei de acid azotic 63% necesară nitrării totale a fenolului.

3.3. COMPUŞI ORGANICI CU AZOT

Azotul se găseşte într-o largă varietate de molecule organice. Dintre compuşii cu azot vei studia nitroderivaţii şi aminele, substanţe pe care le-ai întâlnit la studiul altor clase de compuşi organici.

CONŢINUTURI
- ✓ Definiţie.
- ✓ Nomenclatură.
- ✓ Clasificare.
- ✓ Obţinerea nitroderivaţilor.
- ✓ Proprietăţile fizice.
- ✓ Proprietăţile chimice ale nitroderivaţilor.
  - reducerea grupei nitro, NO_2;
- ✓ Utilizările nitroderivaţilor.

NITRODERIVAŢI

3.3.1. *Definiţie. Nomenclatură. Clasificare*

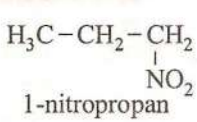
*Nitroderivaţii sunt compuşi organici care au în structura lor una sau mai multe grupei funcţionale **nitro** ($-NO_2$) legate de atomii de carbon ai radicalului hidrocarbonat.*

Formula generală a nitroderivaţilor, **R– NO_2**, este aceeaşi cu a nitriţilor R – O – NO (esteri ai acidului **azotos**, HNO_2), dar nu trebuie confundaţi cu aceştia:

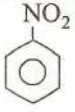
$$R-NO_2 \xleftarrow{\text{izomeri de funcţiune}} R-ONO$$

Aminteşte-ţi!

Numele nitroderivaţilor se formează prin ataşarea prefixului **nitro-** la numele hidrocarburii, precedat, dacă este cazul, de cifre care indică poziţia grupelor funcţionale.



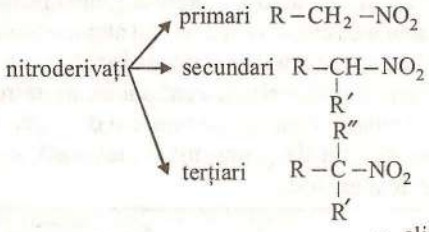
1-nitropropan



nitrobenzen

Nitroderivaţii se pot clasifica după mai multe criterii:

– natura atomului de carbon ce poartă grupa nitro:

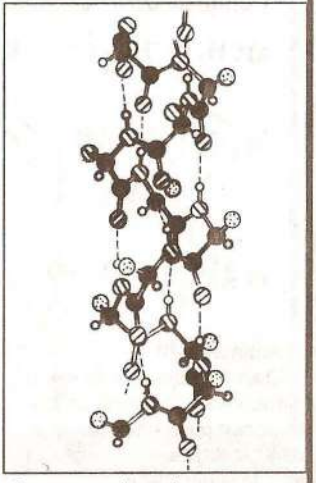


– natura radicalului hidrocarbonat → alifatici, aromatici

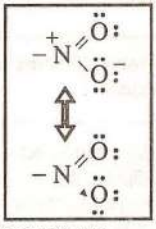
– numărul grupelor – NO_2 → mononitroderivaţi, polinitroderivaţi

EXTINDERE

O categorie foarte importantă de compuşi cu azot sunt **proteinele**, care reprezintă 1/6 din greutatea corpului uman. Sunt constituenţi fundamentali ai materiei vii şi au rol vital în hrana oamenilor. Aceşti compuşi îi vei studia anul următor.



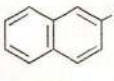
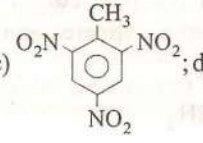
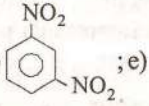
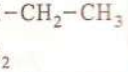
Structura unei proteine.



Structura grupei nitro.

ACTIVITATE INDIVIDUALĂ 1

Se consideră nitroderivaţii cu formulele plane:

a) CH_3-NO_2; b)  ; c)  ; d)  ; e) 

EXTINDERE

- Denumeşte fiecare compus.
- Indică natura atomului de carbon ce poartă grupa – NO_2.
- Precizează tipul radicalului hidrocarbonat.

R: a) nitrometan, C nular, alifatic; b) β-nitronaftalină, C terţiar, aromatic; c) 2,4,6-trinitrotoluen (TNT) – trotil, C terţiar; aromatic; d) 1,3-dinitrobenzen, C terţiar; aromatic; e) 2-nitrobutan, C secundar, alifatic.

La nitrarea alcanilor au loc şi procese de cracare a catenei hidrocarbonate.

Obţinerea nitroderivaţilor se poate realiza prin mai multe metode, una dintre acestea fiind **reacţia de nitrare a hidrocarburilor:**

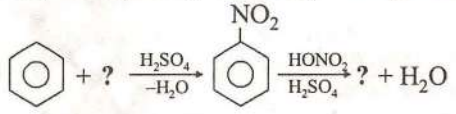
– nitrarea alcanilor la temperaturi de peste 100° C cu soluţie de acid azotic: $CH_4 + HONO_2 \xrightarrow{t^\circ} CH_3 - NO_2 + H_2O$

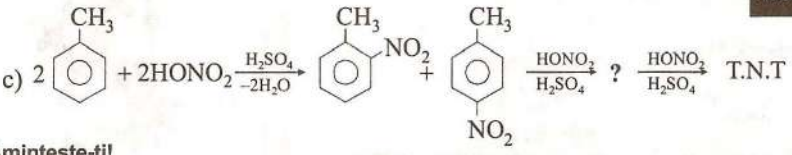
– nitrarea arenelor cu amestec sulfonitric ($HNO_3 + H_2SO_4$) ai întâlnit-o la studiul proprietăţilor chimice ale arenelor.

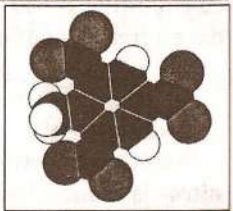
ACTIVITATE INDIVIDUALĂ 2

Completează ecuaţiile reacţiilor chimice precizate mai jos:

a) $CH_3 - CH_2 - CH_3 + HONO_2 \xrightarrow{t^\circ}$ patru nitroderivaţi

b) 

c) 



Modelul compact al T.N.T.

Aminteşte-ţi!
O altă reacţie de obţinere a nitroderivaţilor constă în tratarea compuşilor halogenaţi cu nitrit (azotit) de argint ($AgNO_2$) sau de sodiu ($NaNO_2$).

$R - X + AgNO_2 \rightarrow R - NO_2 + AgX$

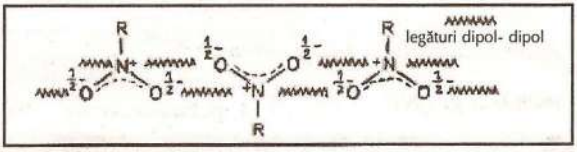
Nitroderivaţii sunt substanţe toxice!

Atracţiile intermoleculare de tip dipol-dipol dintre moleculele nitroderivaţilor sunt mai puternice decât forţele van der Waals, dar mai slabe decât legăturile de hidrogen.

3.3.2. Proprietăţile fizice ale nitroderivaţilor

Nitroderivaţii alifatici sunt substanţe incolore, lichide şi solide. Au puncte de fierbere relativ mari faţă de hidrocarburile cu mase apropiate datorită caracterului polar al grupei **nitro.** Solubilitatea în apă scade cu creşterea numărului atomilor de carbon.

Nitroderivaţii aromatici sunt colorați în galben; nitrobenzenul este lichid, ceilalţi sunt solizi, au miros specific de migdale amare. Punctele de topire şi de fierbere cresc cu creşterea numărului de grupe **nitro**; totodată, creşte şi capacitatea lor de a exploda.



3.3.3. *Proprietăţile chimice ale nitroderivaţilor*

Principala proprietate a acestor compuşi constă în **reducerea grupei nitro,** reacţia constituind o metodă importantă pentru obţinerea aminelor.

$R - NO_2 \xrightarrow{\text{reducere}} R - NH_2$

$Ar - NO_2 \xrightarrow{\text{reducere}} Ar - NH_2$

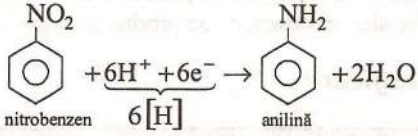
Reducerea se realizează în mai multe moduri, folosind:

sisteme reducătoare
- **metale** (donoare de electroni) Fe, Sn, Zn etc.
- **acizi** (donori de protoni) HCl, H_2SO_4 etc.

hidrogen molecular (H_2) → în prezența catalizatorilor (Pd, Ni, Pt)

Metoda se aplică în special pentru reducerea nitroderivaților aromatici. Dacă se utilizează ca sistem reducător Fe și HCl, prcesele chimice sunt:

$$\begin{cases} Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^- & \text{donor de electroni} \\ HCl \rightarrow H^+ + Cl^- & \text{donor de protoni} \end{cases}$$



Nitroalcanii sunt folosiți drept combustibil pentru anumite mașini de cursă cu viteze mari.

DEMONSTRAȚIE EXPERIMENTALĂ

Reducerea nitrobenzenului

– Într-un balon de 100 mL cu fund rotund, prevăzut cu dop de cauciuc, prin care trece un tub de sticlă, de aproximativ 30 cm, se introduc 8 g pilitură de fier și 4 mL nitrobenzen.

– Se picură cu atenție agitând balonul, acid clorhidric concentrat (aprox. 5 mL). Reacția este puternic exotermă. Se răcește sub jet de apă.

– Se astupă balonul cu dopul prevăzut cu tub de evacuare, se agită și se fierbe pe baie de apă aprox. 15 min.

– Se scoate balonul din baia de apă și se alcalinizează conținutul cu soluție NaOH 10% până la *p*H bazic.

Instalație de distilare.

– Conținutul balonului este supus distilării, iar vaporii se culeg într-o eprubetă cufundată într-un pahar cu apă rece. Amestecul cules (anilină – apă) se separă prin adăugare de NaCl (aprox. 3 g). După 3 min. se separă un strat gălbui, uleios de anilină.

Anilina formată se identifică prin adăugarea a două picături de furfurol, când se obține o colorație roșie intensă.

Notează observațiile în tabelul activității experimentale.

3.3.4. *Utilizările nitroderivaților*

Utilizările nitroderivaților

- **Nitrometanul** are acțiune iritantă asupra căilor respiratorii (a fost folosit ca gaz de luptă în primul război mondial; se utilizează ca solvent și ca insecticid în agricultură.
- **Nitrobenzenul** este toxic, în special, în stare de vapori; se folosește pentru obținerea anilinei,coloranților, în cosmetică (esența de mirban datorită mirosului de migdale amare).
- **2,4,6-Trinitrotoluenul (TNT – trotil)** este o substanță solidă, gălbuie, stabilă; este utilizat ca **exploziv** în scopuri militare sau pașnice (amestecat cu azotat de amoniu, ca exploziv minier).
- **2,4,6-Trinitrofenolul (acid picric)** este solid, galben, cu proprietăți explozive, utilizat pentru identificarea arenelor.

CONŢINUTURI AMINE
- ✓ Definiţie.
- ✓ Nomenclatură.
- ✓ Clasificare.
- ✓ Obţinerea aminelor.
- ✓ Proprietăţile fizice.
- ✓ Proprietăţile chimice ale aminelor:
  - bazicitatea;
  - alchilarea;
  - acilarea;
  - comportarea faţă de acidul azotos
- ✓ Utilizările aminelor.

AMINE

Funcţiunea **amino** este prezentă în compuşii naturali de origine vegetală sau animală, asociată adesea cu alte funcţiuni organice.

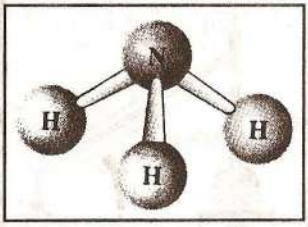
Numeroşi alcaloizi - compuşi policiclici şi heterociclici de origine vegetală (cofeină, cocaină, nicotină, morfină, chinină etc) au în structura lor funcţiunea amino.

Aminele intervin în diverse forme în mecanismele fundamentale ale lumii animale: aminoacizii, constituenţi ai proteinelor, bazele azotate ale acizilor nucleici, transmiţători ai influxului nervos între celulele cerebrale (noradrenalină, acetilcolină etc), regulator al presiunii sanguine (adrenalina) şi în multe alte procese care se produc în organismele vii.

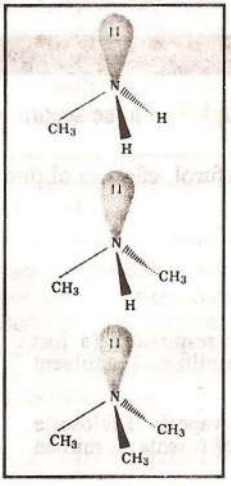
3.3.5. *Definiţie. Nomenclatură. Clasificare*

***Aminele** sunt considerate ca derivaţi ai amoniacului NH_3, în care atomii de hidrogen sunt substituiţi cu radicali organici.*

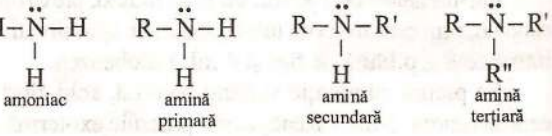
În funcţie de numărul radicalilor organici legaţi de azot, se disting amine **primare**, **secundare** şi **terţiare**:



Structura moleculei de amoniac



Structurile metilaminei, dimetilaminei şi trimetilaminei



ACTIVITATE INDIVIDUALĂ 3

Analizează diferenţa dintre clasificarea aminelor ca primare, secundare şi terţiare şi cea întâlnită la alcoolii cu aceiaşi termeni.

R: Aminele se clasifică astfel după gradul de substituire a atomului de hidrogen din amoniac, în timp ce alcoolii sunt primari, secundari sau terţiari, în funcţie de natura atomului de carbon de care este legată grupa funcţională – OH.

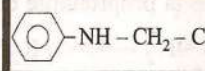
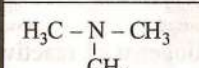
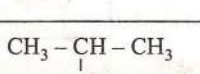
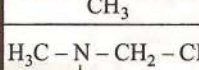
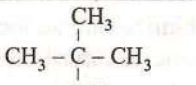
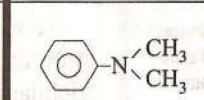
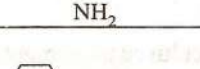
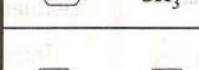
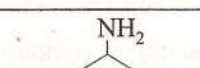
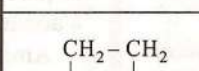
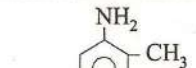
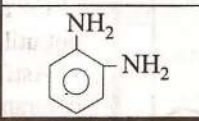
Aminele sunt denumite sistematic, dar pentru unele sunt mult folosite denumiri uzuale.

ACTIVITATE INDIVIDUALĂ 4

a) Analizează numele aminelor din tabelul 3.20. Precizează concluziile ce se desprind în legătură cu denumirea acestora.

b) Clasifică aminele primare, secundare şi terţiare din tabel şi în funcţie de natura radicalilor hidrocarbonaţi (alifatici, aromatici).

c) Indică o clasificare în funcţie de numărul grupelor funcţionale amino.

Formula plană	Denumirea aminei	Formula plană	Denumirea aminei
$CH_3-CH_2-NH_2$	etilamină (aminoetan)		N-etilfenilamină (N-etilanilină)
$CH_3-CH_2-CH_2-NH_2$	propilamină (1-aminopropan)		trimetilamină
	2-propilamină (*izo*propilamină) 2-aminopropan		dietilmetilamină (N-etil-N-metil-etanamină)
	2-metil-2-propilamină (*terț*-butilamină)		N,N-dimetil-fenilamină (N,N-dimetilanilină)
	fenilaminometan (benzilamină)		difenilamină
	fenilamină (anilină)		etilendiamina (1,2-diaminoetan)
	2-metil-1-fenilamină (*orto*-toluidină)	$H_2N-(CH_2)_6-NH_2$	hexametilendiamina (1,6-diaminohexan)
$CH_3-NH-CH_2-CH_3$	etilmetilamină (N-metiletilamină)		*orto*-fenilendiamina (1,2-diaminobenzen)

Tabelul 3.20. Formulele plane și denumirile unor amine

R: a) Aminele se denumesc curent, atașând sufixul **-amină** la numele radicalului sau radicalilor hidrocarbonați.

Numele aminelor se formează adăugând prefixul **amino-** (pentru cele primare), respectiv **alchil-** sau **dialchilamino-**(pentru cele secundare și terțiare) la numele hidrocarburii.

O serie de amine, în special cele aromatice, au denumiri uzuale, datând din perioada clasică a chimiei organice. De exemplu, **fenilamina** este denumită frecvent **anilină**, iar aminele primare derivate de la **toluen** se numesc **toluidine**.

b) În funcție de natura radicalilor hidrocarbonați, aminele se pot clasifica în:

amine primare → alifatice, aromatice

amine secundare și terțiare → alifatice, aromatice, mixte

c) În funcție de numărul grupărilor funcționale, sunt:

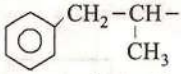
amine → monoamine, poliamine.

Activitate individuală 5

Scrie formulele plane și denumirile celor 8 amine (primare, secundare și terțiare) cu formula moleculară $C_4H_{11}N$.

Știai că...?

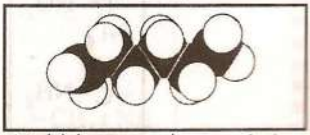
... amfetamina (1-fenil-2-aminopropan)



este o substanță stimulatoare a sistemului nervos central. Ea reduce oboseala și foamea prin creșterea nivelului de glucoză din sânge.

...putresceina (tetrametilendiamina) este o amină care se formează la descompunerea proteinelor.

$H_2N-(CH_2)_4-NH_2$



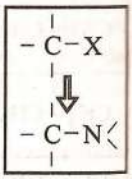
Modelul compact al putresceinei

3.3.6. *Obţinerea aminelor*

➢ ***Alchilarea directă a amoniacului sau aminelor cu compuşi halogenaţi*** (alchilare Hofmann) ai studiat-o la proprietăţile chimice ale acestor compuşi.

$$NH_3 \xrightarrow{R-X} \underset{\text{amină primară}}{R-NH_2} \xrightarrow{R-X} \underset{\text{amină secundară}}{R_2NH} \xrightarrow{R-X} \underset{\text{amină terţiară}}{R_3N} \xrightarrow{R-X} \underset{\text{sare cuaternară de amoniu}}{R_4\overset{+}{N}]X^-}$$

R–X = compus halogenat cu reactivitate normală sau mărită

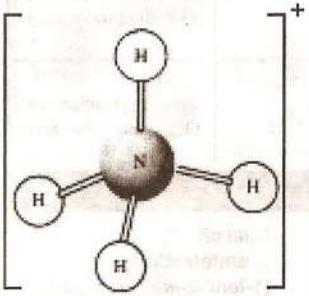


Aminteşte-ţi!

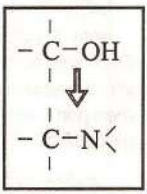
Una din proprietăţile chimice ale compuşilor halogenaţi este reacţia acestora cu amoniacul şi aminele.

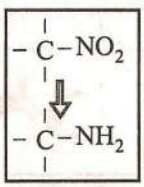
Dacă se lucrează cu exces de amoniac, se obţin amine primare, iar în exces de compus halogenat, amine terţiare.

Sărurile de alchilamoniu, ca şi sărurile anorganice de amoniu, prezintă geometrie tetraedrică, specifică ionului amoniu.



Structura tetraedrică a ionului amoniu.





ACTIVITATE INDIVIDUALĂ 6

Scrie succesiunea ecuaţiilor reacţiilor chimice care au loc între amoniac şi iodometan (exces). Denumeşte sărurile de alchilamoniu şi aminele care se formează.

Întrucât prin alchilarea directă a amoniacului cu un compus halogenat se obţine un **amestec** de amine primare, secundare, terţiare şi săruri cuaternare de amoniu, valoarea preparativă a acestei metode este limitată.

Amoniacul se poate alchila şi prin reacţia cu compuşi dihalogenaţi, rezultând **diamine.**

$$\underset{\substack{\text{Br}\quad\text{Br}\\ \text{1,2-dibromoetan}}}{CH_2-CH_2} + 4NH_3 \rightarrow \underset{\substack{NH_2\quad NH_2\\ \text{1,2-diaminoetan}\\ \text{(etilendiamina)}}}{CH_2-CH_2} + 2NH_4Br$$

Ca agent de alchilare, în locul compuşilor halogenaţi se pot utiliza sulfaţi de alchil, neutri sau acizi.

Astfel, sinteza N,N-dimetilanilinei (utilizată în obţinerea coloranţilor) se realizează prin încălzirea anilinei cu metanol şi acid sulfuric:

$$CH_3OH + H_2SO_4 \rightarrow \underset{\substack{\text{sulfat acid}\\ \text{de metil}}}{CH_3OSO_3H} + H_2O$$

$$C_6H_5-NH_2 + 2CH_3OSO_3H \rightarrow \underset{\text{N,N–dimetilanilină}}{C_6H_5-N(CH_3)_2} + 2H_2SO_4$$

➢ O metodă cu importanţă industrială pentru obţinerea aminelor alifatice inferioare constă în trecerea *amoniacului şi a vaporilor de alcooli* peste alumină (Al_2O_3) drept catalizator la 300° C.

$$R-OH + NH_3 \rightarrow R-NH_2 + R_2NH + R_3N$$

$$\underset{\text{etanol}}{C_2H_5-OH} + NH_3 \xrightarrow{Al_2O_3} \underset{\text{etilamină}}{C_2H_5-NH_2} + H_2O$$

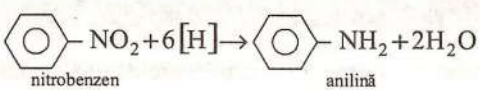
➢ ***Reducerea nitroderivaţilor*** duce la formarea *aminelor primare.*

$$R-NO_2 \xrightarrow{\text{reducere}} R-NH_2$$

$$Ar-NO_2 \xrightarrow{\text{reducere}} Ar-NH_2$$

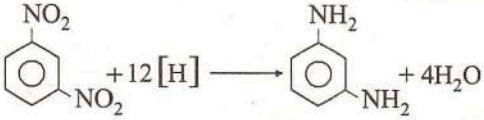
Reacţia se realizează în mai multe moduri, după cum ai aflat la proprietăţile chimice ale nitroderivaţilor. De exemplu, prin reducerea nitrobenzenului se obţine anilină:

EXTINDERE

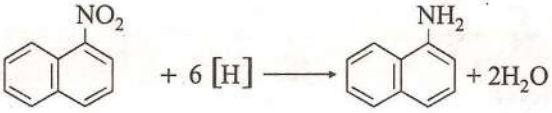


nitrobenzen — anilină

Asemănător prin reducerea *meta*-dinitrobenzenului se obține *meta*-fenilendiamina:



iar prin reducerea α-nitronaftalinei se obține α-naftilamina:



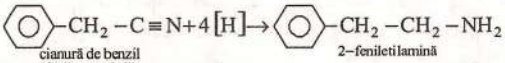
➢ O metodă utilizată frecvent este și reducerea unor derivați funcționali cu azot ai acizilor carboxilici (nitrili, amide).

Reducerea nitrililor duce la formarea aminelor primare:

$$R-C\equiv N \rightarrow R-CH_2-NH_2$$

Reacția se realizează cu:

- sistem reducător (Na și alcool);
- H_2 (Ni, Pt, Pd); temperatură;
- $LiAlH_4$ (tetrahidrură de litiu și aluminiu).



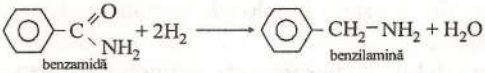
cianură de benzil (fenilacetonitril) — 2-feniletilamină

Reducerea dinitrililor este utilizată mult pentru obținerea diaminelor. De exemplu, hexametilendiamina, utilizată în sinteza nylonului, se obține prin reducerea dinitrilului acidului adipic:

$$N\equiv C-(CH_2)_4-C\equiv N+4H_2 \xrightarrow{Ni} H_2N-(CH_2)_6-NH_2$$

dinitrilul acidului adipic — hexametilendiamina

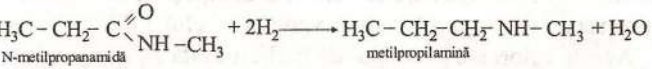
Reducerea amidelor se poate realiza în condiții asemănătoare nitrililor.



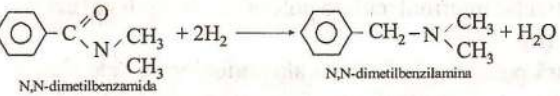
amidă — amină primară

benzamidă — benzilamină

Amidele substituite formează prin reducere amine secundare și terțiare.

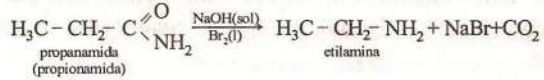


N-metilpropanamidă — metilpropilamină



N,N-dimetilbenzamida — N,N-dimetilbenzilamina

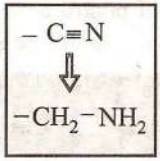
Transformarea amidelor în amine cu un atom de carbon mai puțin se realizează prin **degradarea Hofmann.**



propanamida (propionamida) — etilamina

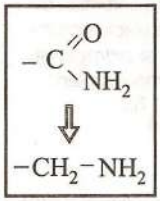
August Wilhelm von Hofmann (1818–1892) este renumit pentru activitatea sa legată de compușii cu azot, în special coloranți.

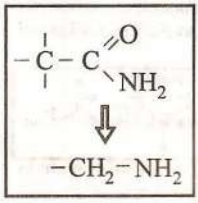
Aminele aromatice sunt utilizate în cantități mari pentru obținerea coloranților.



$HOOC-(CH_2)_4-COOH$

acid hexandioic (adipic)



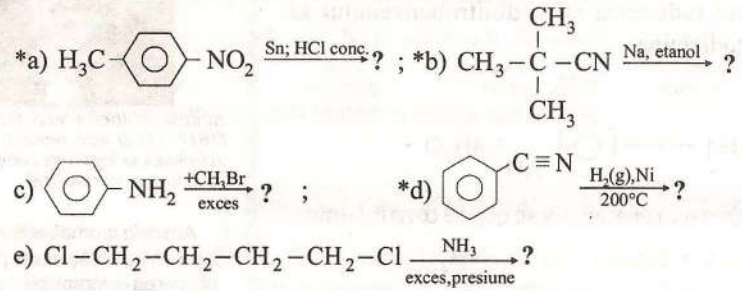


EXTINDERE

OPȚIONAL

ACTIVITATE INDIVIDUALĂ 7

Scrie formulele plane şi denumirile aminelor care se formează în următoarele transformări:



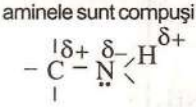
3.3.7. *Proprietăţile fizice ale aminelor*

Câteva din proprietăţile fizice ale aminelor sunt prezentate în tabelul 3.21. Analizează datele din tabel pentru a desprinde concluzii referitoare la starea de agregare (25° C) şi la valorile punctelor de topire şi fierbere.

Denumire	Formula	Stare de agregare (25° C)	Punct de topire (° C)	Punct de fierbere (° C)	Densitate ($g \cdot cm^{-3}$)
Metilamină	CH_3NH_2	gaz	–93	–6	0,66 (L)
Dimetilamină	$(CH_3)_2NH$	gaz	–96	7	0,66 (L)
Trimetilamină	$(CH_3)_3N$	gaz	–124	3	0,63 (L)
Etilamină	$C_2H_5NH_2$	gaz	–81	17	0,68 (L)
Propilamină	$CH_3(CH_2)_2NH_2$	lichid	–83	49	0,72
*izo*Propilamină	$CH_3CHNH_2CH_3$	lichid	–95	33	0,69
Butilamină	$CH_3(CH_2)_3NH_2$	lichid	–49	78	0,73
sec-Butilamină	$CH_3CHNH_2\ CH_2CH_3$	lichid	–84	68	0,73
Fenilamină	$C_6H_5NH_2$	lichid	–6	184	1,02

Tabel 3.21. Câteva proprietăţi fizice ale unor amine

Datorită prezenţei atomului de azot, element mai electronegativ decât carbonul şi hidrogenul, aminele sunt compuşi polari:



Compusul	M	*p.f.*
Metilamină	31	–6
Etan	30	–89
Cloroetan	64,5	12
Dimetilamină	45	7
Propan	44	–42

Tabelul 3.22. Punctele de fierbere ale unor amine, alcani şi compuşi halogenaţi

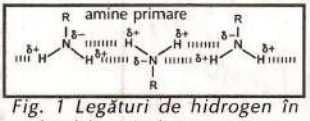


Fig. 1 Legături de hidrogen în moleculele aminelor

Aminele alifatice inferioare sunt gaze sau lichide volatile la temperatura camerei. Adesea au miros de peşte. De fapt, multe amine se găsesc în peştii putreziţi.

Se observă o creştere constantă a valorilor punctelor de fierbere pentru fiecare serie omoloagă a aminelor primare, secundare şi terţiare.

Valorile punctelor de fierbere ale aminelor primare şi secundare sunt mai mari decât ale hidrocarburilor cu masă moleculară asemănătoare şi decât ale compuşilor halogenaţi cu acelaşi radical, după cum se vede în tabelul 3.22.

Aceste valori ale punctelor de fierbere arată existenţa unor forţe de atracţie intermoleculare puternice, de tip **legături de hidrogen** (fig. 1).

Compară punctele de fierbere ale aminelor cu cele ale alcoolilor cu acelaşi număr de atomi de carbon din tabelul 3.23.

Punctele de fierbere ale aminelor sunt mai mici decât ale alcoolilor corespunzători, deoarece azotul fiind mai puţin electronegativ decât oxigenul, generează legături de hidrogen mai slabe.

Deoarece aminele terțiare nu au legături >N – H, acestea nu formează punți de hidrogen. În consecință, moleculele lor se vor asocia numai prin forțe van der Waals, iar punctele de fierbere ale aminelor terțiare nu sunt mult diferite de cele ale alcanilor cu mase moleculare apropiate.

Solubilitatea aminelor inferioare în apă se datorează formării legăturilor de hidrogen cu moleculele de apă, asemănător amoniacului (fig. 2.).

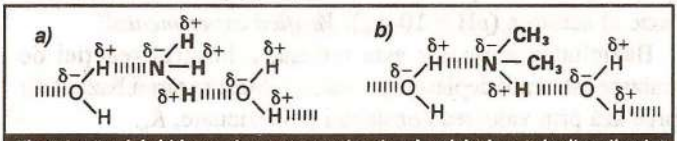


Fig. 2.Legături de hidrogen între: a) amoniac și moleculele de apă; b) dimetilamină și apă.

Aminele aromatice sunt parțial solubile în apă (de exemplu: anilina, formează o soluție saturată 3,5%).

Aminele alifatice superioare și aminele aromatice se dizolvă ușor în solvenți organici.

Acțiune fiziologică

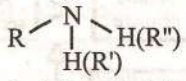
O mare varietate de amine sunt utilizate la obținerea medicamentelor. Cele mai toxice sunt aminele aromatice și diaminele cum ar fi: *anilina* inhalată, este toxică; *2,4-diaminotoluenul* are acțiune cancerigenă (verificată la animalele de laborator); *cadaverina* (pentametilendiamina), rezultată prin descompunerea bacteriană a proteinelor, are proprietăți toxice.

Gaz de pește

Trimetilamina are un miros caracteristic de pește. De fapt, a fost izolată, pentru prima dată, prin distilarea saramurii de hering (1852) și a fost numită **„gaz de pește"**. Ea se produce prin **respirația anaerobă** a animalelor marine. Trimetilamina se obține, de asemenea și prin degradarea proteinelor în prezența microorganismelor din sedimentele lacurilor. Ea poate fi izolată și din: sucul gastric, lacrimile umane, bila din vezica biliară etc.

O stare jenantă este cauzată de așa-numitul sindrom al mirosului de pește, determinat de degradări necontrolate a oxidului de trimetilamină în corpul uman. Astfel, respirația, transpirația și urina miros puternic a pește stricat. În organismele sănătoase, trimetilamina este preluată de ficat și transformată în oxidul inodor. La persoanele cu disfuncții metabolice ale ficatului, această transformare nu are loc în limite normale. Această stare poate fi îmbunătățită prin administrarea de medicamente și dietă controlată, din care trebuie excluse alimentele cu un conținut ridicat de colină: pește, ficat, ouă, rinichi etc.

3.3.8. *Proprietățile chimice ale aminelor*

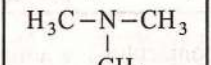


Principalele proprietăți ale aminelor se datorează prezenței dubletului de electroni neparticipanți de la azot.

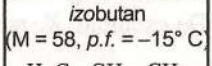
Compusul	*p.f.*
CH_3-NH_2	–6
CH_3-OH	65
$C_2H_5-NH_2$	17
C_2H_5-OH	78

Tabelul 3.23. Puncte de fierbere ale unor amine și alcooli

trimetilamină
(M = 59, *p.f.* = 3° C)

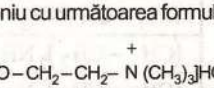


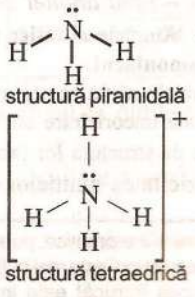
izobutan
(M = 58, *p.f.* = –15° C)



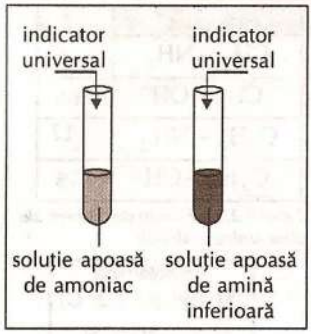
respirație anaerobă = respirație în absența oxigenului.

colina = bază cuaternară de amoniu cu următoarea formulă:

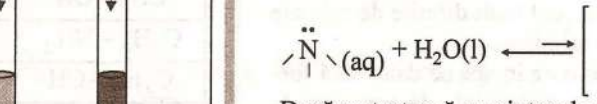




Structura amoniacului (NH_3) și a ionului amoniu (NH_4^+)



➢ **Bazicitatea aminelor.** Având dublet de electroni neparticipanţi, ca şi amoniacul, aminele pot accepta protoni, deci sunt **baze:**



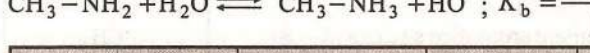
Dacă se testează cu ajutorul unui indicator universal soluţii apoase de amoniac şi amine alifatice, se observă caracterul slab bazic al acestora (pH = 10–12). *Verifică experimental!*

Bazicitatea aminelor este redusă, echilibrul reacţiei de ionizare este mult deplasat spre stânga. Măsura tăriei bazicităţii amoniacului şi a aminelor se apreciază prin valoarea constantei de bazicitate, K_b.

EXTINDERE

Aminteşte-ţi! cunoştinţele legate de constanta de echilibru.

De exemplu, K_b pentru metilamină se determină din echilibrul:



Formula	Denumirea	K_b (mol/L) 25° C	pK_b	Culoarea soluţiei de indicator şi pH-ul
NH_3	Amoniac	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$	4,8	Albastru deschis (pH = 10–12)
CH_3-NH_2	Metilamină	$4{,}4 \cdot 10^{-4}$	3,4	
$(CH_3)_2NH$	Dimetilamină	$5{,}9 \cdot 10^{-4}$	3,3	
$(CH_3)_3N$	Trimetilamină	$6{,}3 \cdot 10^{-5}$	4,2	
$CH_3-CH_2NH_2$	Etilamină	$5{,}5 \cdot 10^{-4}$	3,3	
$(CH_3-CH_2)_2NH$	Dietilamină	$1{,}3 \cdot 10^{-3}$	2,9	
$(CH_3-CH_2)_3N$	Trietilamină	$5{,}6 \cdot 10^{-4}$	3,2	
$C_6H_5-CH_2-NH_2$	Benzilamină	$2{,}2 \cdot 10^{-5}$	4,7	
$C_6H_5-NH_2$	Anilină	$4 \cdot 10^{-10}$	9,4	Nu se modifică (pH =7)

Tabelul 3.24. Valorile constantelor de bazicitate pentru amoniac şi câteva amine

ACTIVITATE INDIVIDUALĂ 8

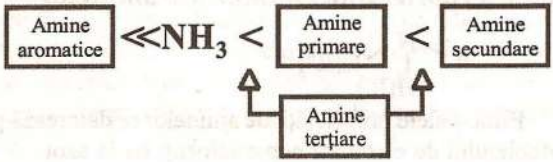
Analizează valorile constantelor de bazicitate şi compară tăria aminelor în funcţie de:

– *bazicitatea amoniacului;*
– *natura aminei:* alifatice, aromatice;
– *tipul aminei alifatice:* primare, secundare, terţiare.

R: Aminele **alifatice** sunt **baze mai tari** decât **amoniacul, cele aromatice** sunt **baze mai slabe** decât **amoniacul.**

Aminele alifatice secundare sunt mai bazice decât cele primare. Aminele terţiare sunt situate ca bazicitate uneori între amoniac şi amine primare, alteori între aminele primare şi cele secundare, în funcţie de structura lor (această variaţie se datorează influenţei factorilor sterici).

Bazicitatea aminelor creşte în ordinea:



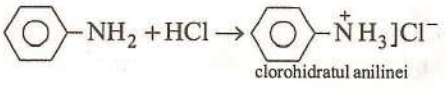
La aminele aromatice, perechea de electroni este mai puţin disponibilă întrucât este implicată în delocalizarea ei pe nucleul aromatic.

Fiind baze, aminele reacționează cu acizii (HCl, H_2SO_4), formând **săruri de alchilamoniu**.

De exemplu:

$$R-NH_2 + HCl \rightarrow \underset{\text{clorură de alchilamoniu (clorohidrat)}}{R-\overset{+}{N}H_3]Cl^-}$$

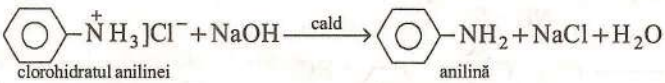
$$CH_3-NH_2 + H_2SO_4 \rightarrow \underset{\text{sulfat acid de metilamoniu (hidrogenosulfat de metilamoniu)}}{CH_3-\overset{+}{N}H_3]HSO_4^-}$$



Folosind această reacție, se pot solubiliza aminele insolubile. Transformarea aminelor în sărurile lor solubile în apă servește la separarea aminelor din amestecuri cu substanțe neutre.

Aminele se regenerează din sărurile lor prin tratarea cu baze tari (NaOH, KOH):

$$\underset{\text{clorură de etil amoniu}}{CH_3-CH_2-\overset{+}{N}H_3]Cl^-} + KOH \xrightarrow{\text{cald}} \underset{\text{etilamina}}{CH_3-CH_2-NH_2} + KCl + H_2O$$



Sărurile de alchil amoniu ale hidracizilor se numesc și halohidrați (clorohidratul, bromohidratul, iodohidratul aminei)

Prin evaporarea soluțiilor apoase, se obțin sărurile solide, cristaline, albe, cu proprietăți specifice compușilor ionici.

Bazele tari deplasează aminele din sărurile lor.

ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

Reacția aminelor cu acizii minerali

- Pune în trei eprubete numerotate, diferite amine (aprox. 0,5 g solid sau aprox. 1 mL lichid).
- Toarnă apă distilată, agită conținutul eprubetelor și notează observațiile.
- Adaugă în eprubeta în care amina nu s-a dizolvat în apă câteva picături de acid clorhidric concentrat.

Ce observi? Notează observațiile în tabelul activității experimentale.

- Pune în cele trei eprubete (sub agitare și răcire) soluție concentrată de NaOH până la alcalinizare (*p*H bazic verificat cu indicator).

ACTIVITATE INDIVIDUALĂ 9

Calculează *p*H-ul unor soluții apoase 0,01M ale aminelor: metilamină, dimetilamină și trimetilamină. (Folosește valorile K_b din tabelul 3.24.)

Amintește-ți!

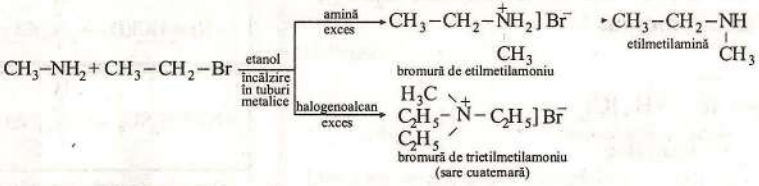
$$[HO^-] = \sqrt{K_b \cdot M}$$

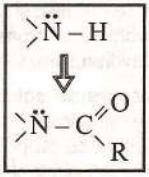
➢ ***Alchilarea aminelor*** se realizează prin coordinarea radicalului alchil la dubletul de electroni neparticipanți ai azotului.

Amintește-ți! La alchilarea amoniacului, ai întâlnit și reacții de alchilare a aminelor primare, secundare și terțiare.

Când o soluție alcoolică de amină alifatică primară și compus halogenat este încălzită sub presiune (într-un rezervor metalic), se formează un amestec de amine primare, secundare, terțiare și săruri cuaternare de amoniu. Compoziția amestecului depinde de raportul molar al reactanților utilizați. De exemplu, la tratarea metilaminei cu bromoetan se obține:

EXTINDERE





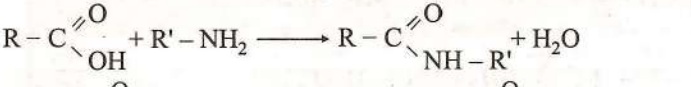
Amiteşte-ţi!
Ai întâlnit acilarea şi la alte clase de compuşi: arene, alcooli, fenoli.

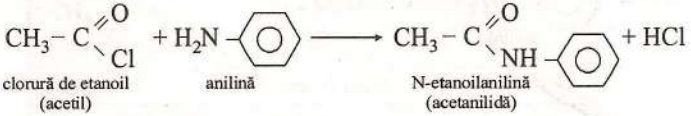
➢ ***Acilarea aminelor primare şi secundare*** constă în substituirea unui atom de hidrogen din molecula acestora cu grupă acil , $-C(=O)-R$.

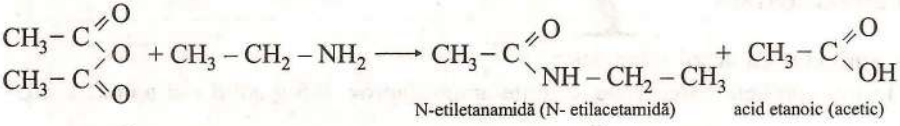
Acilarea se realizează prin tratarea aminei cu:

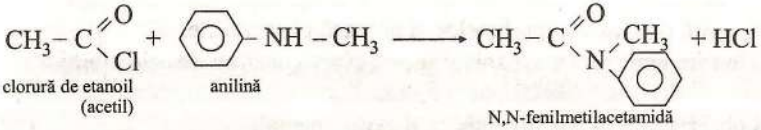
- acizi carboxilici, la temperaturi înalte;
- derivaţi funcţionali ai acizilor (cloruri acide, anhidride acide), la temperatura camerei sau încălzire slabă.

Produşii reacţiei de acilare a aminelor sunt amide N– substituite (amine acilate):









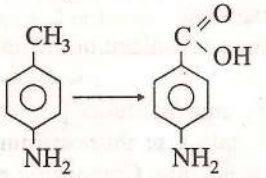
Prin acilarea anilinei se obţin amide substituite numite **anilide.**

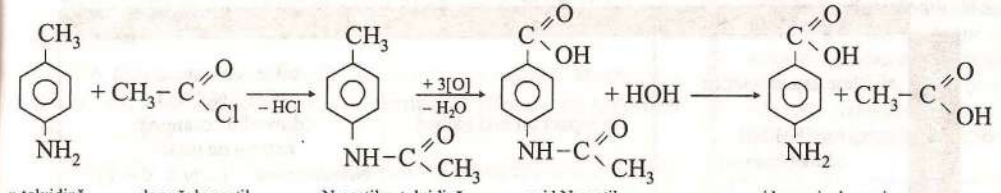
Amidele sunt substanţe solide cristalizate.

Prin acilare, aminele îşi pierd caracterul bazic deoarece aminele acilate sunt amide şi au **caracter neutru.**

Acilarea aminelor este folosită pentru protejarea grupei amino în procesele chimice în care aceasta ar putea fi afectată: nitrare, oxidare, halogenare (clorurare).

De exemplu, obţinerea acidului *p*-aminobenzoic (vitamina H) prin oxidarea *p*-toluidinei se realizează după protejarea grupei amino prin acilare.





p-toluidină | clorură de acetil | N-acetil-*p*-toluidină | acid N-acetil-*p*-aminobenzoic | acid *p*-aminobenzoic

ACTIVITATE INDIVIDUALĂ 10

Ştiind că grupa amino este un substituent de ordinul I, scrie ecuaţiile reacţiei de nitrare a anilinei cu amestec sulfonitric (după protejarea grupei amino).

ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

Acetilarea anilinei

- Pune într-o eprubetă 1mL anilină.
- Picură aprox. 3mL acid acetic glacial. Amestecul se încălzeşte de la sine.
- După câteva minute, încălzeşte în continuare eprubeta (aprox. 5min) într-o baie de apă adusă la fierbere.
- Toarnă amestecul de reacţie într-un pahar Berzelius ce conţine aprox. 30mL apă rece şi amestecă cu o baghetă de sticlă.

Ce observi? Notează observaţiile în tabelul activităţii experimentale.

Acetanilida cristalizează sub forma unor foiţe albe (incolore).

➢ ***Reacţia aminelor cu acidul azotos***

Acidul azotos, HNO_2, fiind instabil, se obţine *in situ* prin reacţia unei soluţii diluate de HCl cu o soluţie de azotit (nitrit) de sodiu, la rece:

$$NaNO_2 + HCl \rightarrow NaCl + HNO_2$$

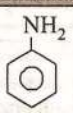
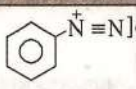
Aminele, în prezenţa acidului azotos, formează produşi diferiţi în funcţie de natura lor, mai importante fiind reacţiile **aminelor primare.**

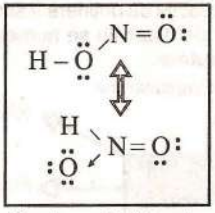
- **Aminele alifatice primare** în prezenţa HNO_2 formează **alcooli:**

$$\underset{\text{etilamină}}{CH_3-CH_2-NH_2} + HONO \rightarrow \underset{\text{etanol}}{CH_3-CH_2-OH} + N_2 + H_2O$$

- **Aminele aromatice primare** formează cu HONO **săruri de diazoniu**

Şi celelalte tipuri de amine participă la aceste reacţii, formând diverşi produşi, aşa cum rezultă din tabelul 3.25.

	Amina utilizată	Observaţii	Produşi
PRIMARE	aromatice 	soluţie incoloră, nu se degajă gaz	 clorură de benzendiazoniu **Sare de diazoniu** $-\overset{+}{N}\equiv N$
	Alifatice $CH_3–NH_2$ metilamină	soluţie incoloră, se degajă uşor un gaz	Mai întâi o sare de diazoniu, instabilă care se descompune, formând $CH_3–OH$ şi N_2. **Alcool** $-OH$

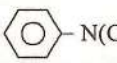
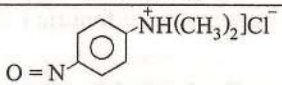


Structura acidului azotos

În reacţia aminelor alifatice primare cu HNO_2 se formează intermediar ion diazoniu $(R-\overset{+}{N}\equiv N)$ instabil.

EXTINDERE

EXTINDERE

	Amina utilizată	Observaţii	Produşi
SECUNDARE	alifatice sau aromatice $(CH_3)_2NH$ (dimetilamină)	se separă un ulei galben	Uleiul este o nitrozamină $(CH_3)_2N-N=O$ (dimetilnitrozamină) extrem de toxică **Nitrozamine** $>N-N=O$
TERŢIARE	alifatice $(CH_3)_3N$ trimetilamină	soluţie incoloră	$(CH_3)_3\overset{+}{N}]NO_2^-$ nitrit de trimetilamoniu **Azotit (nitrit)**
TERŢIARE	aromatice  N,N-dimetilanilină	soluţia devine galben-verde	 Clorură de N,N-dimetil-4-nitrozofenilamoniu **Sare nitrozo**

Tabelul 3.25. Produşii formaţi în reacţiile aminelor cu acid azotos

Reacţiile de mai sus sunt folosite pentru **identificarea aminelor.**

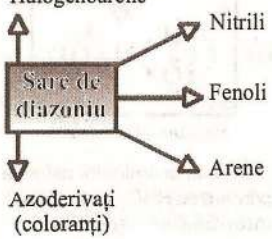
3.3.9. Sărurile de diazoniu

Sărurile de diazoniu se formează prin reacţia acidului azotos cu amine aromatice primare (aşa cum s-a văzut mai înainte).

$$Ar-NH_2 + NaNO_2 + 2HCl \xrightarrow{0^\circ-5^\circ C} Ar-\overset{+}{N}\equiv N]Cl^- + NaCl + 2H_2O$$

Ar – radical de hidrocarbură aromatică.

Reacţia de obţinere a sărurilor de diazoniu se numeşte **diazotare.**



Dintre sărurile de diazoniu, cea mai importantă este sarea de benzendiazoniu utilizată în multe sinteze organice.

Sărurile de diazoniu sunt stabile în soluţie până la 5° C; nu se izolează în stare solidă pentru că sunt explozive.

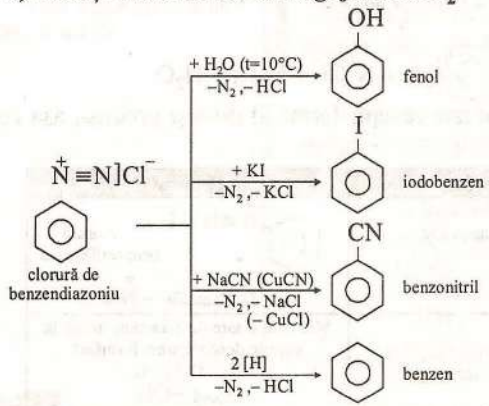
Sărurile de diazoniu se utilizează direct din mediul de reacţie în care se obţin în două tipuri de reacţii:

a) Reacţii în care se degajă N_2

b) Reacţii în care se păstrează azotul cu formarea legăturii –N=N– (reacţii de cuplare)

Compuşii obţinuţi în urma acestor reacţii au importanţă practică deosebită.

a) Reacţii care au loc cu degajare de N_2



Este o metodă importantă pentru obţinerea iodobenzenului, întrucât halogenarea benzenului are loc direct în special cu Cl_2 şi Br_2.

Benzonitrilul se obţine prin această metodă, deoarece clorobenzenul nu reacţionează cu KCN.

b) Reacții în care se formează legături (–N=N–) (reacții de cuplare)

Prin cuplarea sărurilor de diazoniu cu amine aromatice sau fenoli se obțin **azoderivați**, compuși colorați, cu legătură –N=N– (azo).

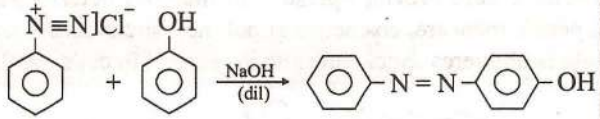
Reacțiile de cuplare au loc rapid, la temperatură scăzută, rezultând compuși ce conțin două nuclee benzenice legate de o grupă **azo** –N=N–, structură ce determină apariția culorii.

Grupele –OH și amino (substituenți de ordin I) activează nucleul aromatic, reacția de cuplare având loc în pozițiile *orto* și *para*.

Produșii acestor reacții sunt utilizați drept **coloranți.**

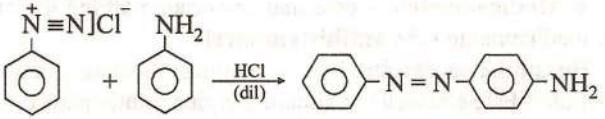
Exemple de **reacții de cuplare:**

- cu fenol



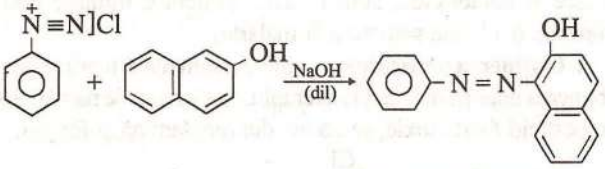
fenol — *p*-hidroxiazobenzen (pp. portocaliu)

- cu anilină



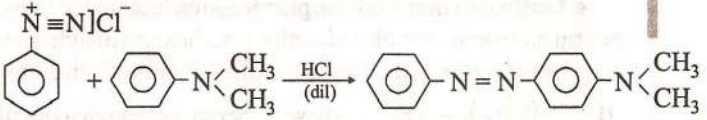
p-aminoazobenzen (pp. portocaliu)

- cu β-naftol



1-(fenilazo)naftalen-2-ol (pp. roșu)

- cu N,N-dimetilanilină



p-N,N-dimetilaminoazobenzen (pp. verde)

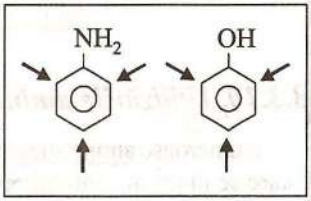
ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

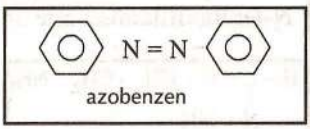
Cuplarea clorurii de benzendiazoniu cu β-naftol

- Dizolvă într-un pahar Berzelius mic aprox. 1mL anilină în aprox. 2mL HCl conc.
- Diluează cu apă distilată, adaugă gheață pisată.
- Adaugă câteva cristale de azotit de sodiu, agită și măsoară permanent temperatura (trebuie menținută sub 5° C)

EXTINDERE

Culorile strălucitoare ale azoderivaților sunt datorate absorbției radiațiilor cu diferite lungimi de undă de către grupa – N = N –, cunoscută din acest motiv drept **grupă cromoforă.**





azobenzen

EXTINDERE

Hârtia iodamidonată se utilizează pentru punerea în evidenţă a acidului azotos liber (colorație specifică albastră).

În timpul diazotării, reacţia de testare cu hârtia iodaminodată trebuie să fie negativă.

- Verifică sfârşitul diazotării cu ajutorul hârtiei iodamidonate.
- Pune paharul într-un vas cu gheaţă, iar după câteva minute toarnă conținutul acestuia peste o soluție de β-naftol (0,5g β-naftol în 5cm^3 soluție NaOH 5%).
- Lasă amestecul aprox. 10 min. deasupra unei băi cu gheaţă.

Ce observi? Notează în tabelul activităţii experimentale.

Precipitatul obţinut prin cuplarea sării de diazoniu cu β-naftol (în mediu bazic) are culoarea roşie.

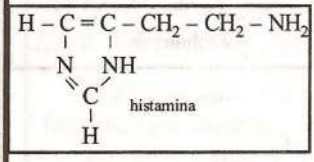
3.3.10. Utilizările aminelor

Numeroase amine sunt utilizate în ramura industriei chimice de **sinteză fină** (acele produse care se obţin în cantităţi relativ mici).

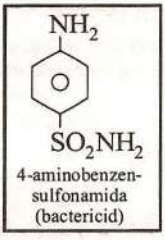
Principalele utilizări ale aminelor sunt:

♦ **Coloranţii** – sunt substanţe capabile să împrumute culoarea lor altor materiale.

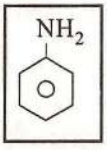
♦ **Stabilizatorii** – sunt substanţe care previn, opresc (sau întârzie) deteriorarea unei substanţe. Sunt folosiţi pentru petrol, mâncare, cosmetice şi polimeri sintetici. De exemplu, **N-fenilnaftilamina** este utilizată la obţinerea cauciucului sintetic (pneuri) în conc. de 0,5–2%.



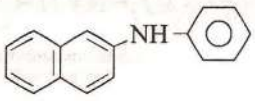
histamina



4-aminobenzen-sulfonamida (bactericid)



Anilina (fenilamina, aminobenzenul) a fost obţinută prima dată în 1826 prin distilarea uscată a indigoului şi a fost numită krystallin. În 1834 a fost izolată de Runge din gudronul de cărbune şi o denumeşte kyanol.



♦ **Medicamentele** – cele mai importante amine utilizate ca medicamente sunt **antihistaminicele.**

Histamina se găseşte, în mod natural, în toate ţesuturile corpului. Este eliminată în situaţii alergice, motiv pentru care este utilizată la tratarea alergiilor.

Aminele şi derivaţii lor sunt utilizate ca tranchilizante, analgezice şi bactericide; sunt folosite şi pentru tratarea bolilor tropicale (ca boala somnului şi malaria).

♦ **Obţinerea pesticidelor** – aminele sunt materii prime pentru obţinerea unor pesticide. De exemplu, *izo*cianatul de metil (MIC), un pesticid foarte toxic, se obţine din metilamină şi fosgen:

$$H_3C-NH_2 + O=C(Cl)Cl \longrightarrow H_3C-N=C=O + 2HCl$$

fosgen — *izo*cianat de metil

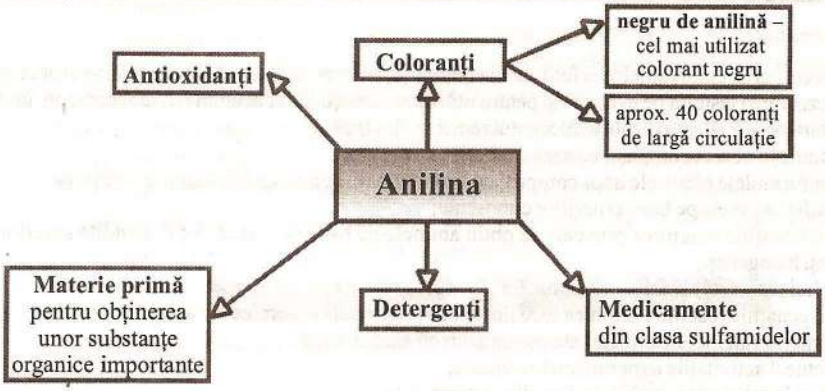
♦ **Obţinerea materialelor plastice** – unele amine se folosesc pentru obţinerea unor fibre sintetice (ex.: hexametilendiamină), a poliuretanilor, etc. De exemplu, hexametilendiamina $H_2N-(CH_2)_6-NH_2$ se foloseşte pentru obţinerea nylonului.

ANILINA – materie primă importantă

Anilina este un lichid incolor care devine brun în prezenţa aerului sau a luminii, cu miros caracteristic, puternic. Este toxică prin inhalare, solubilă în etanol, eter etilic, benzen.

Denumirea de **anilină** a fost dată de chimistul Fritzche (1840) din numele spaniol al indigoului (anil) pentru că a obţinut-o prin tratarea indigoului cu NaOH. Prima sinteză a fost făcută în 1842 (Zinin) prin **reducerea nitrobenzenului,** metodă utilizată mult şi în prezent pentru obţinerea anilinei.

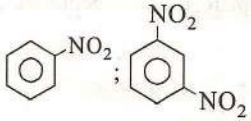
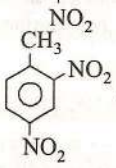
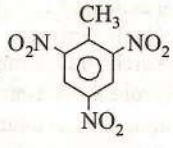
Anilina este **una din materiile prime fundamentale** ale sintezei organice.
Principalele utilizări ale anilinei sunt:



Soluțiile activităților individuale

Activitatea individuală 2

a) $CH_3 - CH_2 - CH_2 - NO_2$, $CH_3 - \underset{\displaystyle NO_2}{CH} - CH_3$, $CH_3 - CH_2 - NO_2$, $CH_3 - NO_2$,

b)  ; c)  şi  (TNT)

Activitatea individuală 5

$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - NH_2$, *n*-butilamina; $CH_3 - \underset{\displaystyle NH_2}{CH} - CH_2 - CH_3$ *sec*-butilamina;

$CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{CH} - \underset{\displaystyle NH_2}{CH_2}$, *izo*butilamina; $(CH_3)_3C - NH_2$, *terț*-butilamina;

$CH_3 - NH - CH_2 - CH_2 - CH_3$ metilpropilamina; $CH_3 - NH - \underset{\displaystyle CH_3}{CH} - CH_3$ metilizopropilamină;

$(CH_3 - CH_2)_2NH$ dietilamină; $(CH_3)_2N - CH_2 - CH_3$ etildimetilamină.

Activitatea individuală 7

a) H_3C– –NH_2, *p*-aminotoluen (*p*-toluidină); b) $H_3C - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{C}} - CH_2 - NH_2$, *neo*pentilamină;

c) –$NH - CH_3$, N-metilanilină şi –$N(CH_3)_2$, N, N-dimetilanilină;

d) –$CH_2 - NH_2$, benzilamină; e) $H_2N - (CH_2)_4 - NH_2$, 1,4-butilendiamina (tetrametilendiamină).

Activitatea individuală 9

$[HO^-] = \sqrt{4{,}4\cdot10^{-4}\cdot0{,}01} \cong 2\cdot10^{-3} \Rightarrow pOH = 2{,}7;\ pH = 11{,}3$;

$[HO^-] = \sqrt{5{,}9\cdot10^{-4}\cdot0{,}001} \cong 2{,}43\cdot10^{-3} \Rightarrow pH = 11{,}4$; $[HO^-] = \sqrt{6{,}3\cdot10^{-5}\cdot0{,}001} \cong 8\cdot10^{-4} \Rightarrow pH = 10{,}9$

EVALUARE Compuşi organici cu azot

După parcurgerea cunoştinţelor referitoare la compuşii cu azot, trebuie să ai competenţele necesare pentru rezolvarea testului de evaluare şi pentru utilizarea cunoştinţelor acumulate; în acest scop, învaţă conţinuturile esenţiale precizate la începutul temei, astfel încât:

- să denumeşti corect compuşii cu azot studiaţi;
- să scrii formulele plane ale unor compuşi cu azot indicaţi, cunoscând denumirile acestora;
- să clasifici aminele pe baza criteriilor cunoscute;
- să scrii ecuaţiile reacţiilor prin care se obţin aminele pe baza cunoştinţelor dobândite anterior la compuşi halogenaţi;
- să explici proprietăţile fizice ale aminelor;
- să scrii ecuaţiile reacţiilor chimice care ilustrează proprietăţile chimice ale aminelor;
- să enumeri principalele utilizări ale compuşilor cu azot studiaţi;
- să efectuezi activităţile experimentale indicate;
- să notezi în tabel observaţiile deduse din experimente;
- să interpretezi observaţiile notate în tabelul activităţii experimentale;
- să rezolvi exerciţiile şi problemele propuse.

Pentru consolidarea cunoştinţelor şi formarea competenţelor, înaintea testului de evaluare, rezolvă exerciţiile şi problemele propuse.

Aplicaţii

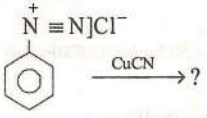
1. Scrie formulele plane şi denumirile compuşilor cu azot indicaţi:
   a) C_7H_9N (5 amine cu nucleu aromatic); b) $C_5H_{13}N$ (8 amine primare, 6 amine secundare, 3 amine terţiare); c) $C_4H_9NO_2$ (4 nitroderivaţi).
2. Indică etapele necesare următoarelor transformări:
   a) toluen → benzilamină; b) propenă → 1-propilamină; c) anilină → N-etilamină;
   d) toluen → 4-amino-2-bromotoluen; e) toluen → acid *p*-nitrobenzoic.

   Precizează condiţiile de reacţie şi denumirile substanţelor obţinute intermediar.
3. Scrie ecuaţiile reacţiilor etilaminei cu:

   a) HCl, b) H_2SO_4; c) CH_3Br, exces; d) $CH_3-C(=O)-Cl$; e) $NaNO_2$, HCl.

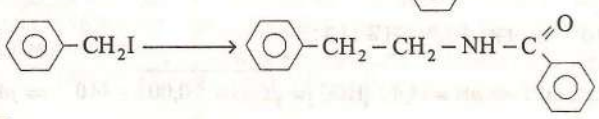
   Denumeşte compuşii rezultaţi.
4. Pornind de la anilină, scrie succesiunea ecuaţiilor reacţiilor prin care se obţine: a) *p*-bromoanilină; b) N,N-dietilanilină; c) acid *p*-aminobenzensulfonic (acid sulfanilic); b) 2,4,6-trinitroanilină.
5. Scrie formulele plane şi denumirile compuşilor organici care se formează în următoarele reacţii:

a) $(C_2H_5)_2\ddot{N}H \xrightarrow[\text{temp.camerei}]{H_2SO_4\,dil} ? \xrightarrow[\text{cald}]{KOH\,dil} ?$; b) $CH_3-\ddot{N}H_2 + C_6H_5-C(=O)-Cl \longrightarrow ?$;

c)  $\xrightarrow{CuCN}$?

6. Indică reactanţii necesari şi condiţiile de reacţie potrivite următoarelor transformări:

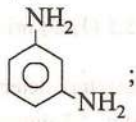
a) $CH_3-CH_2-C(=O)-Cl \longrightarrow C_3H_7-N(CH_3)-C_6H_5$

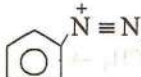
b) 

7. Indică o reacție chimică prin care se pot deosebi anilina și benzilamina.
8. Calculează cantitatea de anilină de puritate 80% necesară pentru a obține 200g benzanilidă cu un randament de 60%.
*9. O monoamină primară aromatică A reacționează cu $NaNO_2$ și HCl, formând sarea de diazoniu B, care prin hidroliză formează compusul C. Identifică substanțele A și C dacă, pornind de la 24,2g substanță A se degajă în a doua reacție 4,48L gaz (c.n).
*10. Calculează masa clorohidratului de anilină care se obține din 61,5g nitrobenzen, dacă randamentul reacției este 80%. Ce volum de hidrogen este necesar în condiții normale?
11. Un amestec echimolecular format din aminele izomere cu formula moleculară C_3H_9N se alchilează până la săruri cuaternare de amoniu, utilizând 36 moli CH_3I. Determină numărul de moli de amine din amestecul supus alchilării.

TEST DE EVALUARE

1. Denumește compușii cu azot care sunt reprezentați prin formulele plane:

a) $H_3C-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-CH_3$; b) $CH_3-CH_2-NH-CH_3$; c)  ; d) $CH_3-CH_2-NO_2$;

*e)  ; f) $(CH_3)_4\overset{+}{N}]Br^-$.

2. Scrie formulele plane ale compușilor cu azot ale căror denumiri uzuale sunt:
a) anilina; b) vitamina H; c) trotil; d) *orto*-toluidina.
3. Scrie succesiunea ecuațiilor reacțiilor chimice care au loc pentru următoarele transformări, indicând condițiile de reacție și denumirile compușilor rezultați pe parcurs:

a) etenă ⟶ iodură de tetraetilamoniu; b) anilină ⟨ acetanilidă / *p*-nitroanilină;

*c) benzen ⟶ clorură de benzendiazoniu ⟨ benzonitril / fenol.

4. Aranjează în ordinea crescătoare a bazicității, compușii:
a) amoniac, b) dietilamină; c) anilină; d) metilamină.
5. Stabilește asocierile corespunzătoare dintre cifrele coloanei I și literele coloanei II:

I	II
1) etilamina	a) se folosește pentru obținerea coloranților;
2) anilina	b) este mai bazică decât amoniacul;
3) metilamina	c) se utilizează pentru sinteza nylonului;
4) trinitrotoluen	d) este exploziv;
5) hexametilendiamina	e) se folosește pentru obținerea unor pesticide;
	f) este gaz (c.n).

6. Enumeră principalele utilizări ale anilinei.
7. Un volum de 11,2L NH_3 (c.n) reacționează cu cloroetanul, rezultând etilamină și NH_4Cl. Calculează:
a) numărul de moli de amină ce se obțin, considerând randamentul reacției 80%;
b) cantitatea (g) de produs rezultat prin acilarea aminei obținute la a) cu clorură de benzoil.
*8. Substanța A are 76,58% C, 6,383% H și 6 atomi de carbon în moleculă. La nitrare energică, rezultă compusul B cu caracter acid pronunțat. Calculează conținutul procentual în azot al substanței B.

RĂSPUNSURI – APLICAȚII

Capitolul 1

3) a. 60% C, 35,55% O, 4,44% H; b. 83,92% C, 10,49% H, 5,59% O. **4)** $(CH_2O)_n$; $C_6H_{12}O_6$ – glucoză; **5)** a. $(C_{9,5}H_{14}O)_n$; b. $C_{19}H_{28}O_2$; **6)** C:H:O = 84:9:14:40. **7)** 56,8% Cl; **8)** a. $(C_{2,33}H_{1,67}NO_2)_n$; b. $C_7H_5N_3O_6$; c. μ= 227g/mol; **9)** a. 74,07% C, 8,64% H, 17,29% O; b. 89,55% C, 10,45% H; **10)** C_3H_6; **11)** $C_8H_{10}N_4O_2$; **12)** E; **13)** D, E (nu este suficient); **14)** A, D; **15)** C_2H_2, $H-C\equiv C-H$; **16)** $C_8H_6O_4$; **17)** $C_7H_5NO_3S$.

Capitolul 2

Alcani: 12) a. $C_8H_{18}+\frac{25}{2}O_2 \rightarrow 8CO_2+9H_2O$; b. 13,5 moli reactanți → 17 moli produși, deci presiunea crește de 17/13,5 (1,26) ori; datorită creșterii temperaturii, $\frac{1500}{300}=5$, presiunea crește de 5 ori; deci, creșterea temperaturii determină creșterea presiunii; **13)** C_2H_6; **14)** 60% C_3H_8 și 40%C_4H_{10}; **15)** 2,3-dimetilbutan; **16)** a. 3,3-dimetilbutenă; b. 5 alchene (C_7H_{14}); **17)** 340,9 moli CO_2; 12,73 m^3 O_2; **18)** 225,56kJ.

Alchene: 5) 2-pentenă; $3K_2Cr_2O_7+12H_2SO_4+4CH_3-CH=CH-CH_2-CH_3 \rightarrow 3K_2SO_4+3Cr_2(SO_4)_3+12H_2O+4CH_3-COOH+4CH_3-CH_2COOH$; **6)** p = 44%; **7)** 0,067L; **8)** C_5H_{10}; **9)** 1340L; **10)** C_5H_{10}; **11)** a. 7,78t; b. 764,65L; c. μ= 28000 g/mol;

Alcadiene: 4) raport molar butadienă : stiren = 2,88 : 1; **5)** a. 11,135 m^3 etanol; b. 54000 g/mol; c. 6635,8 kg cauciuc; **6)** 115,71t butadienă și 84,29t α-metilstiren; **7)** 67% butadienă, 33% acrilonitril, 8,69% azot; **8)** raport molar butadienă: α-metilstiren:acetat de vinil = 1:2:3.

Alchine: 8) C_3H_4; **9)** C_3H_4; 10) 24,35 kg negru de fum; **11)** 5,77kJ; **12)** a. 7,47 m^3 CH_4; b. 12,5 moli, 550g acetaldehidă; c. 2343,75g PVC; d. 4562,5g HCl 30%.

Hidrocarburi aromatice: 6) 3,64kmoli, 538,18 kg anhidridă ftalică; **7)** *p*-xilen; **8)** 0,167 L sol. $K_2Cr_2O_7$ 3M; 109,45 g antrachinonă 95%; **9)** toluen:o-xilen = 1,21:1; **10)** a. 85,71%, b) 1400kg amestec nitrant; **11)** 420kg; **12)** 980 m^3 CH_4; **13)** 46,4% clor; **14)** 295,45 L C_6H_6 : 261,67kg clorură de acetil.

Hidrocarburi: 3) X: 1-fenilpropenă, Y: 2-fenilpropenă (α-metilstiren); X și Y sunt izomere; **4)** p = 80%, 4 kmoli acetaldehidă; c) 234 kg soluție acid benzensulfonic; **5)** 1818,19 m^3 gaze; **6)** 2800 L aer; **7)** p-xilen; **8)** au aceeași compoziție procentuală 7,7% H și 92,3% C; cele două hidrocarburi au aceeași formulă brută $(CH)_n$; **9)** 8%; **10)** 728,4 kg.

Capitolul 3

Compuși halogenați: 12) 45,85% clor; **13)** $CH_3Cl:CH_2Cl_2$ = 3:2; **14)** 12,6 moli, 1940,4g CCl_4; **15)** 143,8g C_6H_5Cl.

Compuși hidroxilici: 8) V_s = 6L sol. $K_2Cr_2O_7$ 2N; **12)** 815 kg insecticid, 224 m^3 Cl_2; **13)** 73,6 kg alcool; 8%; **14)** 1-butanol, 2-metil-1-propanol; **15)** 0,104L NaOH, **16)** etanol:propanol = 1:2; **17)** $C_3H_8O_3$ (glicerol), 230 g glicerol.

Compuși cu azot: 8) 196,7 g anilină; **9)** a. $C_8H_{11}N$; b. 9 amine aromatice cu grupa amino pe nucleu; c. A (*o*-etilamilină) și B (*o*-etilfenol) **10)** 51,8g clorohidrat de anilină; 33,6 L H_2; **11)** 16 moli amestec amine.

Manualul a fost aprobat de
Ministerul Educației și Cercetării
cu Ordinul nr. 4144 / 18.07.2001

ISBN 973-568-529-9